

PROYECTO DE FIN DE MÁSTER

Máster Europeo en Ciencias e Ingeniería de Materiales - EEIGM

**Caracterización de la microestructura binaria (“*chessboard pattern*”) en muestras de Ti-6Al-4V fabricadas por SLM
(*Selective Laser Melting*)**



Memoria

Autor: Sophie STEINLIN
Director: Antonio Manuel MATEO GARCÍA
Co-Director: Joan Josep ROA ROVIRA
Convocatoria: Febrero 2020

Resumen

En los últimos años, la técnica de fabricación aditiva se ha popularizado de manera incomparable y suscita mucho interés en varias áreas tales como la aeronáutica, la automoción y también la medicina. Después de haber sido muy desarrollada en materiales como los polímeros, ahora la fabricación aditiva de metales se impone más y más, sobre todo en la industria aeronáutica, donde se pueden utilizar aleaciones tal como la de este proyecto: la aleación de titanio Ti-6Al-4V. El objetivo es caracterizar varias muestras de este material, elaboradas por el proceso de *Selective Laser Melting* (SLM) con una microestructura característica conocida como '*chessboard pattern*', mediante varias técnicas con el fin de saber si la microestructura '*chessboard*' tiene zonas con propiedades que varían, donde por ejemplo se pueden iniciar microgrietas.

Antes de empezar la caracterización, hay que tener cuidado con la preparación de las muestras para al final, obtener resultados óptimos. Gracias a lo que ya fue hecho en los proyectos anteriores, se ha podido establecer un protocolo a seguir con principalmente el corte, la embutición y el pulido de las muestras. Así, después de estas etapas, las muestras estaban listas para empezar las diferentes pruebas de caracterización. Se usaron técnicas como nano-dureza y nano-scratch para determinar las propiedades mecánicas y otras técnicas tales como un microscopio óptico y con-focal, el microscopio electrónico de barrido o el EBSD para obtener informaciones sobre las características macro y micrográficas de las muestras.

En cuanto a la finalidad del proyecto, de manera global, se obtuvieron muy buenos resultados han demostrado que las propiedades de la aleación Ti-6Al-4V son apropiadas. Pero lo más importante que pudo ser analizado, es que la microestructura '*chessboard*', con las partes de CMZ (grano grueso) y FMZ (grano fino), no afecta a las propiedades a lo largo de la muestra en cuanto a la dureza y al módulo elástico.

Palabras claves

Ti-6Al-4V, Fabricación aditiva, Selective Laser Melting, chessboard, CMZ, FMZ.



Abstract

During these past few years, the additive manufacturing (AM) became popular in an incomparable way and it arouses a lot of interest in numerous areas such as aeronautic, automobile and also the medical area. After being widely developed around polymeric materials, the additive manufacturing is now more focused on metal additive manufacturing. Indeed, the metal AM is being necessary, especially in the aeronautic industry, where it is possible to find alloys such as the one studied during this project: the titanium alloy Ti-6Al-4V. The main goal of this project is to characterise a few samples of this material, produced by *Selective Laser Melting* (SLM) and having on its surface a special ‘chessboard’ pattern, with many characterisation techniques in order to determine if the microstructure type chessboard has zones with different properties and where microcracks could be initiated.

Before starting the characterisation part, it is essential to take into account closely the step of the preparation of the samples to, in the end, be able to get optimal results after the characterisation part. Thanks to what has already been done in the past projects, a protocol was implemented first and foremost for the cutting, the coating and the polishing of the samples to be studied. After all of these different steps, the samples were ready to be characterised and analysed. Trials like nano-hardness, nano-scratch were led in order to determine the mechanical properties of the alloy. Other tests were done such as the use of the optical and confocal microscope, the MEB and the EBSD to obtain information on macro and micrographics characteristics of the samples.

As for the different objectives of the investigation, in a general way, the results obtained were pretty good. Moreover, these results showed that the properties of the Ti-6Al-4V alloy were really interesting. But the most important thing that could be analysed was that the ‘chessboard’ pattern, with parts of CMZ and others of FMZ, does not affect the properties of the sample, regarding hardness and the elastic modulus.

Key words

Ti-6Al-4V, Additive Manufacturing, Selective Laser Melting, chessboard, CMZ, FMZ.

Résumé

Au cours de ces dernières années, la technique de la fabrication additive s'est développée de manière incomparable et elle suscite beaucoup d'intérêt dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou bien encore le domaine médical. Après s'être beaucoup développée autour des matériaux polymères, la fabrication additive se concentre maintenant sur des autres matériaux : les métaux. En effet la fabrication additive à partir de métaux s'impose de plus en plus, surtout dans l'industrie aéronautique, où il est possible de retrouver des alliages tels que celui étudié dans ce projet : l'alliage de titane Ti-6Al-4V. L'objectif de ce projet est de caractériser plusieurs échantillons de ce matériau, élaborés grâce au procédé de *Fusion Sélective par Laser* (SLM) et possédant une microstructure caractéristique connue sous le nom de « *chessboard* » (échiquier) à sa superficie, en utilisant de nombreuses techniques de caractérisation afin de déterminer si la microstructure type « *chessboard* » possède des zones avec des propriétés différentes et où des microfissures pourraient se former.

Avant de commencer la caractérisation, il est essentiel de prendre en compte l'étape de préparation des échantillons pour obtenir des résultats optimaux à la fin des différents essais de caractérisation. Grâce à ce qui avait déjà été réalisé sur les projets des années précédentes, un protocole a pu être mis en place avant tout concernant la découpe, l'enrobage et le polissage des échantillons. De cette manière, après ces différentes étapes, les échantillons étaient alors prêts pour les essais de caractérisation. Des techniques telles que la nano-dureté, le nano-scratch furent utilisées afin de déterminer les propriétés mécaniques de l'alliage de titane. D'autres essais comme l'utilisation du microscope optique et confocal, le MEB et l'EBSF furent mis en place pour obtenir des informations sur les différentes caractéristiques macro et micrographiques des échantillons.

De manière globale, par rapport aux objectifs souhaités en début de projet, les résultats obtenus furent très bons. De plus, ces derniers ont permis de montrer que les propriétés de l'alliage Ti-6Al-4V étaient intéressantes. Cependant la partie la plus importante qui a pu être analysée est que la microstructure de type « *chessboard* », possédant des régions de CMZ (gros grains) et d'autres de FMZ (grains fins), n'a pas d'influence sur les différentes propriétés de l'échantillon, pour les valeurs de dureté et de module élastique.

Mots-clés

Ti-6Al-4V, Fabrication additive, Fusion Sélective par Laser, chessboard, CMZ, FMZ.



Agradecimientos

Me gustaría, antes que todo, agradecer profundamente a mi tutor Antonio Manuel Mateo García, que me permitió hacer parte de este proyecto y de haber podido llevarlo a cabo en el laboratorio CIEFMA durante estos seis meses. Este proyecto me dio la posibilidad de descubrir el mundo de la investigación, especialmente en mi área, los materiales.

Además, quiero agradecer a Joan Josep Roa Rovira por todo lo que ha hecho para ayudarme y aconsejarme durante todo el proyecto y todas las etapas de este.

Deseo darle las gracias a Fernando García Marro, Sandra Gordon y todas las otras personas que me ayudaron de manera muy generosa durante la parte de preparación de las muestras, especialmente durante la fase del pulido que no fue la más fácil del proyecto.

Para terminar, agradezco a Isaac López Insa por su ayuda durante la parte de caracterización de las muestras.



Glosario

SLM	Selective Laser Melting
AM	Additive Manufacturing
BMP	Binary Microstructure Pattern
FMZ	Fine Microstructure Zone
CMZ	Coarse Microstructure Zone
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
HCP	Hexagonal Close Packed
BCC	Body Centered Cubic
TA6V	Ti6Al4V
CAD	Computer Aided Design
SLA	StereoLithography Apparatus
SLS	Selective Laser Sintering
FDM	Fused Deposition Melting
PBF	Powder Bed Fusion
DED	Direct Energy Deposition
DMLS	Direct Melting Laser Sintering
EBM	Electron Beam Melting
LM	Laser Melting

Índice

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
RÉSUMÉ	III
AGRADECIMIENTOS	V
GLOSARIO	VII
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
2. ESTADO DEL ARTE	7
2.1. El titanio y sus aleaciones.....	7
2.2. La fabricación aditiva.....	11
2.2.1. Generalidades e historia	11
2.2.2. Fabricación aditiva con metales	12
2.2.3. Efectos de los procesos sobre las piezas obtenidas	15
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	17
3.1. Muestra inicial	17
3.2. Preparación de las muestras.....	18
3.2.1. Corte.....	18
3.2.2. Embutición	18
3.2.3. Pulido	19
3.3. Métodos de caracterización.....	21
3.3.1. El microscopio óptico y con-focal	21
3.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	22
3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)	22
3.3.4. EBSD (Electron Backscatter Diffraction)	23
3.3.5. Nano-indentación (nano-dureza)	24
3.3.6. Nano-scratch	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. Características macrográficas	27
4.2. Características micrográficas	27
4.2.1. Microestructura <i>chessboard</i>	27
4.2.2. Caracterización microestructural: EBSD	29
4.3. Propiedades mecánicas.....	36

4.3.1.	Ensayos de nano-dureza	36
4.3.2.	Ensayos de nano-scratch (ensayo de rayado)	42
4.3.3.	Ensayos de desgaste (wear).....	45
4.3.4.	AFM	47
5.	REVISIÓN PRESUPUESTARIA	49
6.	ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	51
7.	CONCLUSIONES	53
	BIBLIOGRAFÍA	55
	ANEXOS	58
A1.	Representación global de los ensayos de nano-indentación, nano-scratch y desgaste (en este orden)	58
A2.	Foto de un mapping de la muestra y de la microestructura de la muestra con EBSD	59
A3.	Representaciones gráficas en cuanto al módulo elástico y de la stiffness durante un ensayo de nano-dureza (matriz 5 x 5).....	60
A4.	Representaciones gráficas de los ensayos de nano-indentación masiva (100 x 100, 2 µm).....	61
A5.	Representaciones gráficas de los ensayos de nano-indentación masiva (250 x 250, 2 µm).....	62
A6.	Fotos ampliadas de las tres rayas hechas en la muestra.....	63
A7.	Representaciones gráficas de los otros ensayos de nano-scratch	64
A8.	Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (1 ciclo)	65
A9.	Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (5 ciclos).....	66
A10.	Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (10 ciclos).....	67



1. Introducción y objetivos

Hoy en día, cada vez más sectores industriales tales como el aeroespacial, aeronáutico, automovilístico de alta gama o también el sector médico, se desarrollan de manera exponencial y requieren materiales con propiedades específicas que puedan responder a las problemáticas propias de cada ámbito. Materiales que podrían responder a los criterios de los sectores mencionados anteriormente serían el titanio y sus aleaciones, ya muy utilizados en aeronáutica (principalmente en los motores de aviones), naves espaciales o implantes médicos, así como en otras muchas aplicaciones, principalmente por su excelente resistencia a la corrosión, su bajo peso y sus elevadas propiedades mecánicas [1].

Las piezas de titanio que se requieren para el sector aeroespacial, por ejemplo, son muy caras ya que el titanio, desde su extracción hasta su sinterización, necesita un protocolo complejo y costoso. Una solución que se ha encontrado en estos últimos años es la fabricación de objetos en titanio mediante a la fabricación aditiva (o impresión 3D). En efecto, realizar piezas con esta técnica, sea cual sea el material usado, puede reducir el coste en comparación con métodos convencionales de fabricación, entre otras razones porque es más rápido y se pierde mucho menos material. Además, la fabricación aditiva (AM) permite realizar piezas de gran complejidad geométrica, de grandes o pequeñas dimensiones y, un punto importante que deviene más relevante con el tiempo, tiene un menor impacto ambiental cuando se usan metales.

Para este Trabajo de Fin de Máster se ha empleado la técnica de *Selective Laser Melting* (SLM) para realizar las muestras a analizar. Esta técnica que se usa principalmente con metales, la mayor parte del tiempo con aleaciones de titanio y aleaciones cobalto-cromo, pero también con materiales termoplásticos o cerámicos. Una gran ventaja de esta técnica, y por eso es usada en el sector aeroespacial, es que se pueden crear estructuras reticulares, lo que permite conseguir un aligeramiento estructural de la pieza. Como el titanio ya tiene una baja densidad, la estructura resulta todavía más ligera, parámetro esencial en el ámbito aeroespacial [2].

Como se ha dicho antes, las muestras de la aleación de titanio Ti-6Al-4V, fueron obtenidas con la técnica de SLM. Se sabe que cada tipo de proceso y postproceso utilizados para fabricar piezas con AM pueden afectar a su microestructura, y en consecuencia a sus propiedades mecánicas.

La particularidad de la técnica SLM es que el enfriamiento de la pieza se hace rápidamente, por lo que se obtiene una fase martensítica (α') y, una microestructura muy particular. Diversos estudios han mostrado que se produce una microestructura binaria (*Binary Microstructure Pattern* o BMP), compuesta por una microestructura fina (*Fine Microstructure Zone*, **FMZ**) y una más gruesa (*Coarse Microstructure Zone*, **CMZ**). Cada una de estas microestructuras se origina a partir de granos β . Esta BMP es muchas veces reconocible por tener una forma de tablero de ajedrez (de ahí el nombre de '*chessboard pattern*'), debida a la estrategia de escaneo a 90° del haz laser. La BMP se conservará, aunque se apliquen tratamientos

térmicos a la muestra, salvo si la temperatura del tratamiento supera la temperatura β -transus, a la cual ocurre la transformación alotrópica del titanio [3].

Este proyecto consiste en la caracterización de muestras de Ti-6Al-4V gracias a varios ensayos y técnicas avanzadas (tales como MEB, EBSD, AFM, ensayos de nano-dureza...), para analizar las diferencias dentro de la BMP, entre la FMZ y la CMZ. El objetivo es saber si la microestructura tipo '*chessboard*' tiene zonas de su microestructura con propiedades diferentes, donde se pudieran iniciar microgrietas, por ejemplo. Tener esta información permitirá saber si es necesario aplicar un tratamiento térmico post-fabricación para eliminar la BMP y a la vez aliviar las tensiones residuales dentro del material.

2. Estado del arte

Antes de empezar, es esencial aclarar algunas nociones, sobre el material usado para el proyecto, el titanio, y más precisamente la aleación de Ti-6Al-4V, así como también generalidades sobre la fabricación aditiva y las diferentes técnicas de fabricación que se pueden aplicar a este material.

2.1. El titanio y sus aleaciones

El titanio, llamado también por su símbolo Ti, es un elemento metálico, no férreo, que forma parte de los metales ligeros. Es el noveno elemento más abundante del planeta tierra y, más importante, es el cuarto metal más presente en la corteza terrestre (detrás de otros como el aluminio...).

Fue descubierto por primera vez por William Gregor en 1791, pero solamente fue aislado casi dos siglos después en 1910 por Matthew Albert Hunter, a partir de un compuesto llamado cloruro de titanio (IV), $TiCl_4$. Sin embargo, la persona considerada como el ‘padre’ del titanio es Wilhem J. Kroll, que produjo grandes cantidades de titanio a partir de $TiCl_4$ y de calcio. Kroll creó un nuevo protocolo para extraer titanio, reemplazando el calcio con magnesio, durante la segunda guerra mundial, en 1939. Esta técnica es, hoy en día, conocida con el nombre de ‘Proceso de Kroll’ y, además, es la más usada para obtener titanio puro. La compañía Dupont fue la primera empresa que produjo y vendió titanio en 1948 [4].

El elemento titanio es conocido sobre todo por sus propiedades superiores: tiene un bajo modulo elástico de $E = 115$ GPa, y sus aleaciones tienen una escala de resistencia a la tracción equivalente a la de los aceros (desde 210 hasta 1380 MPa). Pero lo que más distingue el titanio de los otros metales es su excelente resistencia a la corrosión y su baja densidad de $4,5$ g/cm³. La gran resistencia a la corrosión es debida a la capa de óxido formada en la superficie del titanio gracias a su gran afinidad con el oxígeno. Por estas dos últimas propiedades, el titanio es un material que se suele usar en aplicaciones como el sector aeroespacial y también en el ámbito biomédico (como prótesis de cadera o de rodilla, por ejemplo), pues además es biocompatible [5] [6].

La desventaja más importante del titanio y lo que supone un problema es su coste. En efecto, el titanio no es tan utilizado como otros grandes metales (acero, aluminio...) por culpa de su precio. Su monto tan elevado es debido a su extracción difícil, al proceso de afino y también su fabricación. Algunas ventajas que serían factibles si el titanio fuera tan barato como el acero, por ejemplo, podría ser que las estructuras aeronáuticas serían más seguras o que los aviones supersónicos serían más comunes [7].

En cuanto a la estructura cristalográfica, el titanio posee dos formas alotrópicas; que se pueden encontrar en la ilustración 1. A temperatura baja, el titanio cristaliza según una estructura *Hexagonal Close Packed* (HCP), también denominada en este caso fase α -Ti. Esta fase comporta una anisotropía del comportamiento mecánico. A temperaturas más elevadas, la fase β , de cristalografía *Body-Centered Cubic*

(BCC) es la más estable. La transformación alotrópica se efectúa a la temperatura β -transus, es decir aproximadamente 882°C para el titanio puro.

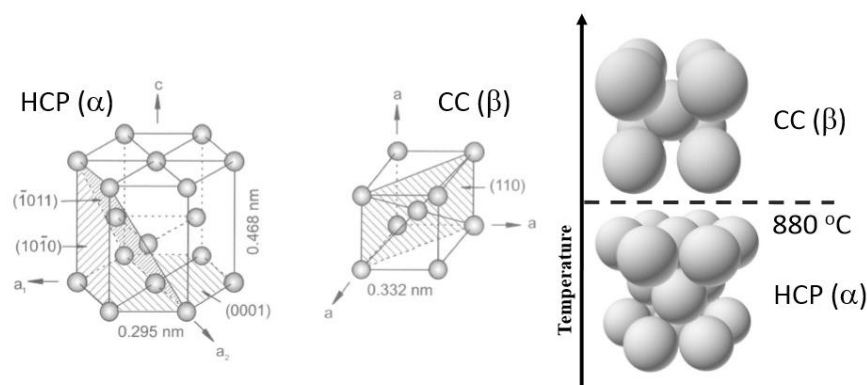


Ilustración 1: Cristalografía del titanio [7]

La adición de elementos en el titanio puede cambiar la estabilidad de las fases. Dependiendo de su influencia sobre la temperatura β -transus, se pueden encontrar varios elementos de aleación de titanio como α -estabilizadores, que permiten ampliar el campo de la fase α hasta temperaturas más elevadas y β -estabilizadores, subdivididos en β -isomorfos y β -eutectoides, que permiten desplazar el campo de la fase β hasta temperaturas inferiores. La última categoría es la de los elementos neutros, que tienen una influencia menor sobre el titanio. La influencia de estos elementos de aleación es descrita en la ilustración 2. El estabilizador de la fase α del titanio más usado es el aluminio, pero elementos intersticiales como carbono, oxígeno y nitrógeno también se pueden utilizar. En cuanto a los β -estabilizadores, los β -isomorfos son los más importantes, porque poseen una gran solubilidad en el titanio. Son el molibdeno, el vanadio y el tántalo. Los β -isomorfos se encuentran en más pequeños volúmenes, como hierro, manganeso, cromo y cobalto. Estos elementos pueden crear compuestos intermetálicos. Dos tipos de elementos neutros son estaño y zirconio, que pese a ser neutros endurecen un poco la fase α [4] [7].

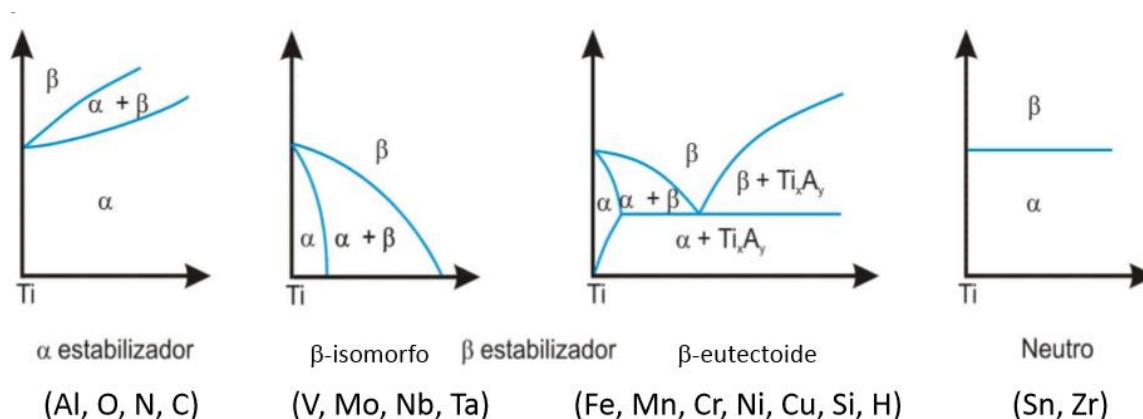


Ilustración 2: Influencia de los estabilizadores sobre la microestructura [7]

La microestructura tiene una gran influencia sobre las propiedades mecánicas del material. En efecto, si el enfriamiento que ocurre después de la transformación alotrópica β/α tiene una velocidad rápida o lenta, entonces la microestructura cambiará, dando propiedades que pueden variar de manera considerable en función del resultado obtenido. Un enfriamiento lento dará lugar solo a una microestructura laminar gruesa, que será más y más gruesa a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye. Mientras que, durante un enfriamiento muy rápido, una transformación martensítica puede ocurrir, y permite obtener una microestructura laminar más fina, tipo agujas. Una velocidad de enfriamiento muy elevada desde una temperatura por encima de la temperatura de transformación martensítica tiene como consecuencia que la estructura BCC pasa completamente a una estructura HCP gracias a una transformación sin difusión, lo que da lugar a una microestructura tipo acicular o martensítica. Además, la difusión es menos importante en la fase α (estructura HCP) que en la fase β (estructura BCC) porque HCP es más compacta.

Una microestructura fina tendrá una resistencia elevada y una buena ductilidad, lo que podrá retrasar la nucleación de las grietas. En cambio, una microestructura gruesa (*coarse*), poseerá una buena resistencia a la fluencia y al crecimiento de las grietas de fatiga. Con una microestructura equiaxial (debida a una recristalización), se obtendrá una ductilidad muy elevada y una gran resistencia a la fatiga. En cuanto a la microestructura laminar, ésta se caracteriza por su resistencia a la fractura considerablemente elevada. Para terminar, una microestructura bimodal combina las ventajas de las dos últimas evocadas (laminar y equiaxial) presentando un perfil de propiedades equilibrado. Los diferentes tipos de estructuras descritas se ven en la ilustración siguiente (3) [4].

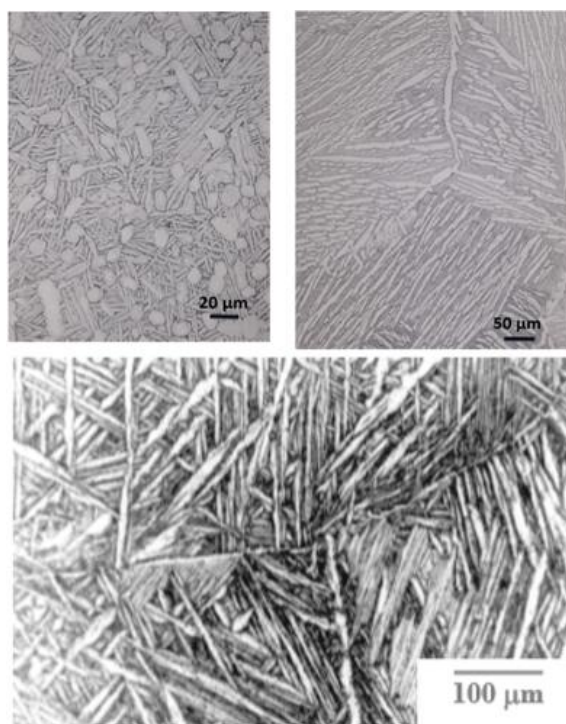


Ilustración 3: (a) Microestructura bimodal; (b), Microestructura laminar con enfriamiento lento, agujas gruesas; (c) Microestructura laminar con enfriamiento rápido, agujas finas [7]

Aleación Ti-6Al-4V

Las aleaciones de titanio se clasifican en tres grupos: α , β y $\alpha + \beta$ (subdivididos en near- α y β -metaestable) según la ilustración 4.

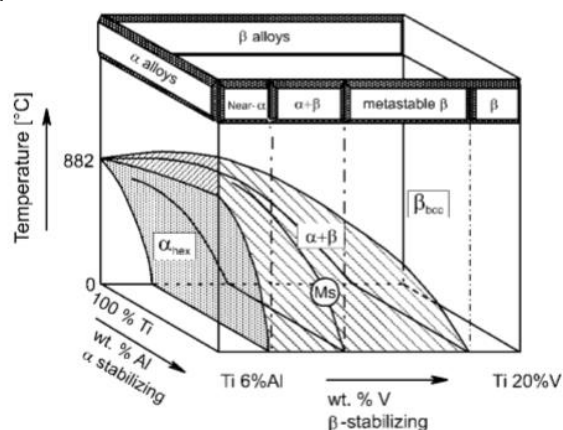


Ilustración 4: Diagrama 3D para clasificar aleaciones de Ti [4]

Las aleaciones más conocidas son las de Ti-Al y entre todas éstas la más usada se llama Ti-6Al-4V, o también TA6V. Fue desarrollada en los años 50 en EEUU en el *Illinois Institute of Technology*. El TA6V se mostró de lo más útil en la industria aeronáutica y aeroespacial [1]. Contiene aproximadamente un 5,5 % de Al, un 3,5 % de V y pequeños porcentajes de elementos como oxígeno, carbono o nitrógeno. Es una aleación tipo $\alpha + \beta$, es decir que tendrá propiedades intermedias de la aleación α y la aleación β y así un buen equilibrio de sus propiedades. Sus estabilizadores son el aluminio (estabilizador α) y el vanadio (estabilizador β). Gracias al aluminio, la fase α puede ser reforzada y el peso de la aleación se ve reducido. Mientras que el vanadio permite tener una cantidad de β más importante para poder tener un material más dúctil cuando se trabaja en caliente.

En cuanto a sus propiedades, se puede notar que se encuentran entre las de aleaciones de aluminio y los aceros, como es mostrado en la tabla 1.

Tabla 1: Comparación de las propiedades mecánicas de Ti6Al4V y otros materiales metálicos[8]

	SS 316 L (annealed)	Ti6Al4V, wrought (annealed/aged)	Aluminium 6061 (tempered)
Density [kg/m ³]	8000	4420	2700
Young's modulus [GPa]	193	115	69
Tensile strength [MPa]	570	1030/1170	310

Además, como el titanio, posee propiedades excelentes tales como su resistencia a la fatiga, a la fluencia y se mantiene resistente y tenaz a temperaturas relativamente elevadas. Por supuesto, tiene una gran resistencia a la corrosión [8].

La microestructura de Ti-6Al-4V dependerá entre otros de la velocidad de enfriamiento (como para el titanio) pero también de la composición de fase α y de la fase β , ambas dependientes de la cantidad de elementos intersticiales contenidos y del tipo de tratamiento térmico sufrido después de la fabricación de la aleación. Por ejemplo, cuando la velocidad de enfriamiento de la fase beta es mayor a la ‘crítica’, se obtiene una microestructura tipo Widmanstätten. Es decir que tiene la forma de una trama cruzada, que se debe a la formación de fase α a lo largo de planos cristalográficos [7].

2.2. La fabricación aditiva

2.2.1. Generalidades e historia

La fabricación aditiva, designada como Additive Manufacturing (AM) en inglés, es un proceso que permite obtener piezas complejas geométricamente. Todo empieza con un diseño de la pieza deseada en un software CAD. Gracias a otro software, la pieza es cortada en multicapas (todas las que serán impresas durante el proceso). Luego, los datos son transmitidos a la máquina con la cual se va hacer la pieza. Así, el objeto se forma capa por capa; y al final se obtiene una pieza 3D [9].

La AM es un método que se utiliza más y más por sus numerosas ventajas como la posibilidad de reproducir cualquier tipo de geometría o también el hecho de poder tener materiales distintos o geometría diferente en la misma pieza [10]. Las aplicaciones de la fabricación aditiva son varias, pero se concentran en tres áreas mayores que son el ámbito aeroespacial, automotriz y médico. Una estimación realizada considera que el mercado de la AM se elevará aproximadamente a \$17 mil millones en 2020.

El origen de la fabricación aditiva data de los años 80, cuando el Dr. Kodama (del Instituto Municipal de Investigación Industrial de Nagoya) creó un prototipo para obtener objetos fabricándolos capa a capa. La primera patente fue escrita por investigadores franceses sin tener éxito. Así que la primera patente comercial fue publicada por Chuck Hull bajo el nombre ‘*Estereolitografía*’ o SLA que corresponde a la fotopolimerización. Para esta técnica se usa resina líquida que pasa por un tubo y se solidifica bajo el efecto de luz ultravioleta.

Durante el año 1988, dos nuevas técnicas aparecieron: la SLS (*Sinterización Selectiva por Laser*) y la FDM (*Fused Deposition Modeling*). Carl Deckard, de la Universidad de Texas finalizó la SLS, que básicamente consiste en fundir partículas de polvo con un láser para obtener la pieza. La FDM, que es una técnica de extrusión, fue prototipada por Scott Crump. Un hilo de resina se funde y se deposita sobre un soporte. Esta última forma de AM es muy conocida y famosa, una de las más usadas por su bajo coste y su facilidad de empleo.

Nuevas tecnologías aparecieron en los años 90, tal como el *Binder Jetting* (inyecciones con aglutinantes), creada por ZCorp en la cual se usan tintas de polvo mineral; el *Material Jetting* (PolyJet), comercializada

por Object, es una técnica donde se proyectan miles de finas gotas de polímero que se solidifican bajo el efecto de un haz de luz; o también técnicas pensadas para la fabricación aditiva a partir de metales, que es precisamente el tema de este proyecto, como la sinterización de metal por láser directo o por fusión por haz de electrones. El metal aparece como un elemento que tiene un gran futuro dentro de la AM [9].

2.2.2. Fabricación aditiva con metales

La impresión 3D de metales ha crecido considerablemente estos últimos años y se distingue en áreas como la aeroespacial (herramientas tipo boquilla para cargar combustible) o la automotriz (moldes), y también para implantes médicos. Con la fabricación aditiva ya se podía hacer casi cualquier tipo de geometría, ahora es también posible diseñar esta complejidad geométrica para aplicaciones que pueden ser muy exigentes [11]. Generalmente, las propiedades obtenidas con la fabricación aditiva con metal son iguales, incluso a veces mejores, que las encontradas con las técnicas convencionales de fabricación. La AM con metal dispone de dos grandes categorías: el lecho de polvo (*Powder Bed Fusion*, PBF) y deposición de energía directa (*Direct Energy Deposition*, DED) como se puede ver en la ilustración siguiente, 5.

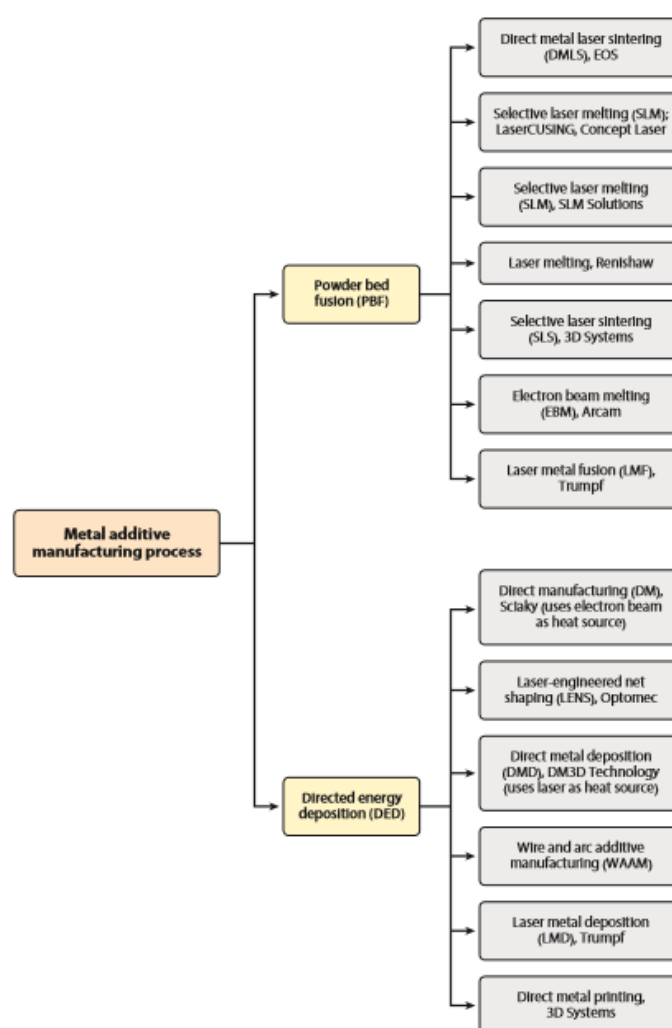


Ilustración 5: Las diferentes tecnologías de AM con metales [12]

2.2.2.1. El lecho de polvo

El lecho de polvo consiste en fundir partículas de polvo con la ayuda de una fuente de calor que puede ser un láser o un haz de electrones. Cada capa de material tiene un espesor de 20-60 μm . El lecho de polvo puede ser subdividido en varias categorías como la SLS dentro de la cual se encuentra la DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*) y la SLM (*Selective Laser Melting*). Antes de todo, se debe saber que hay que aplicar un vacío en la cámara o bien con un gas inerte para evitar la oxidación del metal. Como se puede observar en la ilustración 6, el principio de este método consiste en el depósito de una capa de polvo y después el láser se pone en marcha y permite fundir las partículas y unir las. Otra capa de polvo se añade y todo empieza de nuevo hasta que la pieza se acabe. Al final del proceso se recupera el objeto que está unido a soportes que permiten que no haya distorsión o deformación durante la fabricación de la pieza, debido a las elevadas temperaturas. Estos soportes se cortan y, una vez acabadas, las piezas pueden sufrir tratamientos térmicos para mejorar las propiedades mecánicas y además disminuir las tensiones residuales.

Generalmente, cuando se utiliza este tipo de proceso, se obtiene una microestructura tipo columnar [13]. Una de las ventajas del proceso de lecho de polvo es su tiempo corto de producción y también la resistencia de los objetos obtenidos [9]. Un problema posible con esta técnica para producir Ti-6Al-4V es que hay una pérdida preferencial del elemento Al [12].

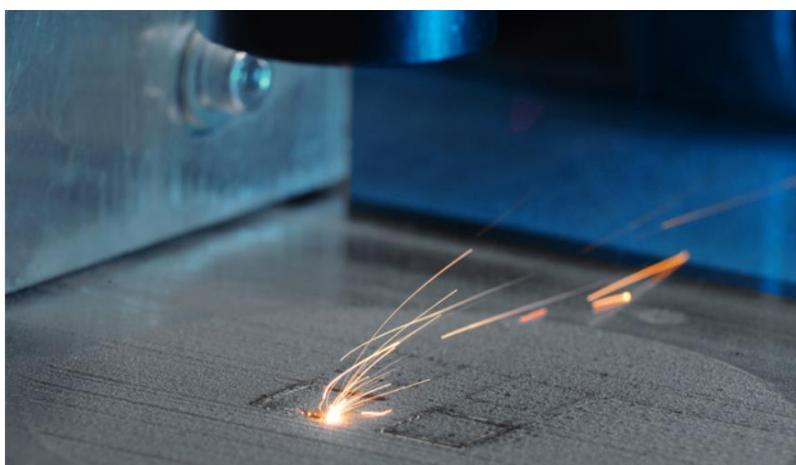


Ilustración 6: El mecanismo de lecho de polvo [9]

Un proceso derivado del lecho de polvo se llama **Fusión por haz de electrones** (*Electron Beam Melting*, EBM, en inglés). Se utiliza principalmente en el ámbito médico para hacer prótesis, y en el deporte automovilístico. Su principio es muy cercano a la técnica SLS. Para empezar, como las otras técnicas, todo se debe realizar en vacío o gas inerte, para que el polvo no se oxide. La materia prima es polvo, que se deposita capa por capa y se funde donde se desea la pieza. Al final se expulsa el polvo no utilizado para poder reusarlo. Lo que cambia es el uso de electrones. Son liberados gracias a un filamento de wolframio que se encuentra en la máquina y son proyectados a alta velocidad sobre las partículas del polvo, que se

calientan y funden. La única condición para que la fabricación sea posible es que el metal usado debe ser conductor, sino no habrá interacción entre los electrones y las partículas de polvo. La mayor ventaja del EBM es su velocidad de fabricación, pero el inconveniente es que no es tan preciso como un láser (el diámetro del haz de electrones es más grande que el del láser) [9]. Con gradientes de temperaturas bajos, con la EBM se encontrará una microestructura equiaxial y acicular, lo que causa mejor resistencia a la fatiga, especialmente en aleaciones de titanio [13].

A) **Selective Laser Melting** (Fusión selectiva con láser o SLM)

La mayor diferencia entre la técnica DMLS y la SLM es que en esta última, todo el polvo será fundido y por eso debe alcanzar una temperatura mayor para derretir lo todo y así un tiempo de enfriamiento más largo que para la DMLS. Esta fusión completa produce un bloque homogéneo de metal con una resistencia satisfactoria. Además, esta técnica se adapta bien a metales puros como el titanio, por ejemplo.

Como descrito un poco más arriba, el lecho de polvo, y por lo tanto la SLM, necesita soportes cuando se realiza la pieza con el fin de reforzar ángulos pequeños y además para pegar el diseño a la bandeja de trabajo. Se eliminan después de la etapa de enfriamiento, a mano. Para acabar piezas elaboradas con esta técnica, se pueden utilizar varios procesos tales como el fresado o también un tratamiento térmico.

La SLM se puede aplicar cuando se necesitan prototipos o una producción rápida. Adicionalmente permite hacer piezas con geometrías intrincadas como paredes delgadas produciendo diseños livianos. Asimismo, las propiedades mecánicas resultantes de esta técnica serán excelentes. Las industrias beneficiarias de la SLM son principalmente la aeronáutica y la aeroespacial. En efecto, se puede realizar herramientas, piezas de motores también canales de enfriamiento con *Selective Laser Melting* [14].

2.2.2.2. La deposición de energía directa

En cuanto a la **Deposición de Energía Directa** (DED), es una técnica más fácil que las demás, que se utiliza para poder reparar o agregar material en piezas ya existentes. Por ejemplo, se usa para reparar turbinas. Se puede definir la DED como un proceso que se sitúa entre el lecho de polvo y la extrusión de material. Cualquier metal que sea soldable puede ser depositado con DED. En primer lugar, antes de empezar, se necesita una atmósfera inerte para evitar todo tipo de interacción con el aire. Como se puede ver en la ilustración 7, el metal pasa por una boquilla y se funde gracias a una fuente de energía enfocada (que puede ser un láser o un haz de electrones). Así, el metal, formado por partículas o por un hilo, se deposita sobre la pieza a reparar. Una particularidad de esta técnica es que la boquilla por la cual pasa el metal está montada en un brazo que puede dirigirse en una multitud de ejes (aproximadamente 4). Por eso se pueden fabricar piezas de una gran complejidad geométrica y de gran tamaño [9].

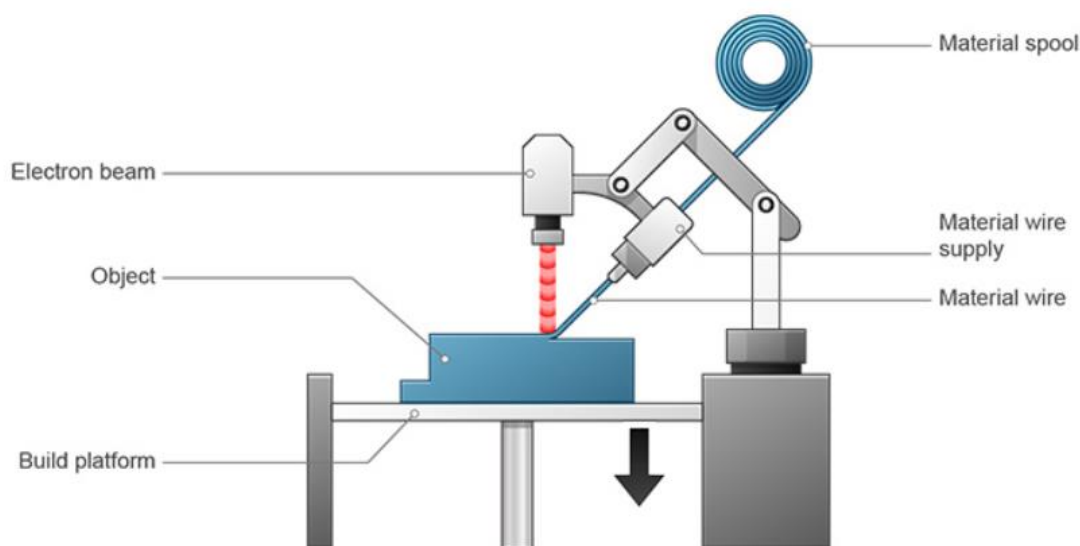


Ilustración 7: Mecanismo de la DED [9]

2.2.2.3. Metales utilizados y ventajas de la AM con metales

Hay tres metales principales que se usan para la fabricación aditiva. El más utilizado es, sin duda, el acero, principalmente por su coste bajo y sus buenas propiedades. También se pueden encontrar aleaciones de aluminio, teniendo como calidades su ligereza y su resistencia. El otro metal que se suele utilizar en la fabricación aditiva es el titanio, por su gran resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad, lo que lo hace útil para aplicaciones médicas además de en el ámbito aeroespacial, como ya se ha explicado previamente [9].

La fabricación aditiva con metales posee ventajas considerables, como el hecho de integrar directamente en las partes obtenidas una funcionalidad, por ejemplo en la producción de moldes o utillajes. Además, una buena optimización puede llevar a una pérdida de peso importante. Para terminar, es una nueva posibilidad para fabricar objetos en titanio ya que los procesos convencionales son demasiado caros. Poder reducir el coste de fabricación de piezas de Ti es un avance considerable [11].

2.2.3. Efectos de los procesos sobre las piezas obtenidas

Cada proceso tendrá efectos sobre la microestructura de las piezas realizadas y, por lo tanto, sobre sus propiedades mecánicas, como se describe en la tabla 2. Se debe recordar que un control de la microestructura y de la orientación de los granos son decisivos.

Al contrario, algunas propiedades de la aleación pueden hacerla imposible de manufacturar con determinadas técnicas. Por ejemplo, algunas aleaciones pueden resultar en un material demasiado frágil para ciertas técnicas.

Además, un enfriamiento rápido (de algunos procesos) puede conducir a microestructuras fuera de equilibrio, a gases atrapados, delaminación o también al crecimiento de tensiones residuales. Como se puede ver en la tabla siguiente, algunos procesos de fabricación como el EBM pueden generar menos tensiones residuales y grietas que el *Laser Melting* (LM) o DED, porque el polvo usado es precalentado [13] [12].

Tabla 2: Comparación de las características de los procesos [13]

Defect or feature	LM	EBM	DED – powder fed	DED – wire fed	Binder jetting	Sheet lamination
Feedstock	Powder	Powder	Powder	Wire	Powder	Sheets
Heat source	Laser	E-beam	Laser	Laser/E-beam	N/A; kiln	N/A; ultrasound
Atmosphere	Inert	Vacuum	Inert	Inert/vacuum	Open air	Open air
Part repair	No	No	Yes	Yes	No	No
New parts	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Multi-material	No	No	Possible	Possible	Infiltration	Yes
Porosity	Low	Low	Low	Low	High	At sheet interfaces
Residual stress	Yes	Low	Yes	Yes	Unknown	Unknown
Substrate adherence	Yes	Material dependent	Yes	Yes	N/A	Yes
Cracking	Yes	Not typical	Yes	Yes	Fragile green bodies	No
Delamination	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
Rapid solidification	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No
<i>In situ</i> aging	No	Yes	No	No	No	No
Overhangs	Yes	Yes	Limited	Limited	Yes	Limited
Mesh structures	Yes	Yes	No	No	Limited	No
Surface finish	Medium-rough	Rough	Medium-poor	Poor but smooth	Medium-rough	Machined
Build clean-up from process	Loose powder	Sintered powder	Some loose powder	N/A	Loose powder	Metal shavings

Las tensiones residuales son uno de los mayores problemas de la fabricación aditiva. Pueden generar grietas, distorsión y, a veces, disminuir la resistencia a la fatiga. Gracias a tratamientos térmicos, estos defectos pueden desaparecer, pero hay que tener en cuenta con cuidado todos los parámetros de postproceso para que otras grietas no aparezcan.

Otro elemento que puede afectar a la microestructura sería la acumulación de calor. Por ejemplo, el depósito de capas sucesivas puede crear este efecto, lo que dará una microestructura que será más gruesa. En algunos casos, calentar ciertos metales puede provocar su oxidación y fragilizar el metal, sobre todo el titanio que absorbe oxígeno, endureciéndolo hasta que se fisura, y creando inclusiones de óxidos, donde las grietas empiezan a desarrollarse. Por eso, es necesario trabajar en una atmósfera inerte.

Además, las partes hechas por AM pueden ser porosas, y los poros son lugares donde se pueden iniciar grietas. Así, los poros son zonas a las que se debe prestar mucha atención [13].

3. Método experimental

En este apartado se explicará toda la parte experimental que se ha llevado a cabo antes de poder explotar los resultados de los ensayos. Se tratará en primer lugar de la muestra inicial recibida, segundo de la preparación de las muestras antes de poder explicar los diferentes métodos de caracterización que se usaron para determinar las propiedades de la aleación.

3.1. Muestra inicial

En la ilustración 8 se puede encontrar la pieza de Ti-6Al-4V tal como fue recibida, antes de que sea cortada. La muestra fue aportada por Falcon Tech Co. y fabricada con un equipo Concept Laser X-Line 1000. La cámara usada para hacer la muestra fue llena de argón para evitar la oxidación de la muestra y al mismo tiempo calentada y sostenida a una temperatura de 100 °C. Además, el láser utilizado para fundir el polvo de titanio tenía un diámetro de 0,1 mm.

La cara superior corresponde a la parte que lleva la letra P, parte que será pulida en la etapa siguiente del protocolo. También se puede observar una foto de la parte inferior de la pieza, colorada en azul/morada:

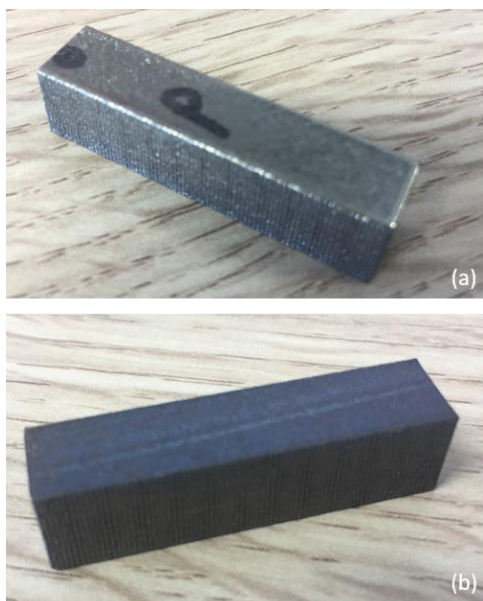


Ilustración 8: (a) Parte superior de la muestra, (b) Parte inferior de la muestra

3.2. Preparación de las muestras

3.2.1. Corte

Se decidió cortar la única muestra disponible en tres trozos: uno con el cual se realizará la caracterización en este TFM, otro para mandar primero a Suiza en el laboratorio ETH de Zúrich para que hagan otros tipos de ensayos que no se pueden realizar aquí como indentación masiva, mientras que el último trozo fue dejado de reserva. La pieza inicial medía 3,7 centímetros de longitud, así que cada trozo medirá aproximadamente 1,2 centímetros (ver la ilustración 9).

La aleación de titanio Ti-6Al-4V fue cortada con una tronzadora manual llamada ABRASIVE CUTTER de la marca Buehler Delta Abrasimet, con la ayuda del disco TRENO+ NF para metales no férricos de la marca Metkon. Tras el corte quedaban rebabas en las piezas que fueron quitadas con una lima.

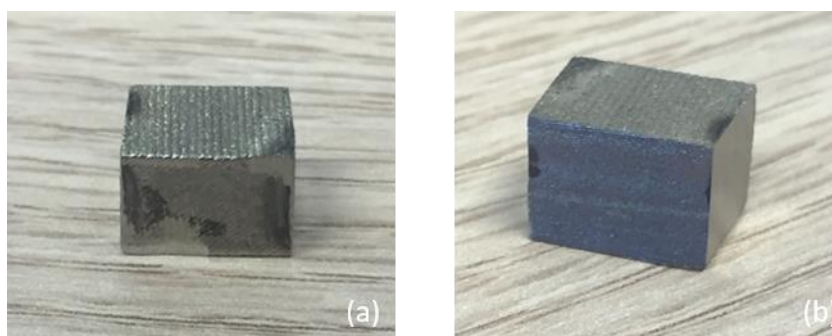


Ilustración 9: (a) Parte superior de la pieza, (b) Parte inferior

3.2.2. Embutición

Para poder pulir más fácilmente las muestras, se decidió embutirlas. Para poder realizarlo, baquelita conductora PolyFast fue añadida en la máquina Struers LaboPress-3. Antes de embutir la pieza, había que decidir qué lado de la muestra se quería pulir para colocar la pieza en el lado bueno antes de realizar la manipulación. Las condiciones de embutición fueron las siguientes: la muestra fue calentada a una temperatura de 180°C durante 5 minutos y se enfrió durante 6 minutos. Al final, se obtienen piezas cilíndricas, más o menos altas en función de la cantidad de baquelita puesta en la máquina al principio de la operación como se observa en la ilustración 10.

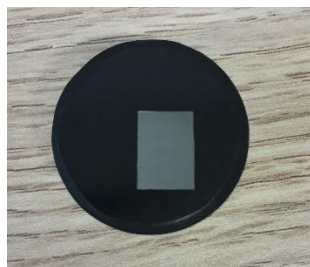


Ilustración 10: Una de las muestras embutidas

3.2.3. Pulido

La etapa siguiente fue la parte del pulido. El principal objetivo de esta etapa es aplanar la muestra y al mismo tiempo poder quitar la rugosidad encontrada después de la fabricación de la pieza con SLM. Al final de esta etapa, será posible observar la microestructura con un microscopio óptico y realizar otros ensayos tipo MEB y nano-indentación que necesitan una superficie tipo espejo.

Después de haber pensado sobre el protocolo a adoptar para pulir de manera óptima, se estableció que algunas etapas del protocolo seguido en trabajos anteriores del mismo grupo de investigación iban a ser seguidas [15] [16].

Para empezar y antes de pulir la parte metálica de la muestra, la parte redondeada de la muestra, es decir los bordes, fue desbastada con un papel grueso de desbaste: el Grid 80, de carburo de silicio, con fin de que se pule más fácilmente la parte donde se encuentra el material a pulir. Esta parte se hizo manualmente con la pulidora 'LaboPol5'. La segunda parte del pulido fue un poco complicada y tomó tiempo antes de que se pudo obtener muestras capaces de ser explotadas. El problema principal era una presencia demasiado importante de rayas gruesas y sobre todo de partículas incrustadas dentro del titanio. Al final, el proceso que ha podido permitir tener las dos muestras iguales y con una superficie espejo es el siguiente: el primer paso fue hecho un disco de carburo de silicio Grid 360 (P600) siguiendo con otro disco de SiC de Grid 600 (P1200). Para la tercera etapa se usó un paño y pasta de diamante de 6 μm . Cada uno de esto paso se hizo manualmente con la misma pulidora que antes, teniendo en cuenta que, para pasar de un paso al otro, la muestra debía ser plana y todas las rayas en el mismo sentido. Para el acabado de la superficie, las muestras fueron puestas en una pulidora automática con vibraciones (aquí con una amplitud de un 60 %), para quitar las últimas rayas y las inclusiones presentes a la superficie. Se añadió un líquido de partículas de sílice coloidal de 0,045 μm para pulir. Una muestra se pulió durante 2 horas y la otra, 4 horas. Este protocolo es sintetizado en la tabla siguiente (3).

Tabla 3: Protocolo seguido para la etapa de pulido

	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Paño	Grid SiC 360 (P600)	Grid SiC 600 (P2000)	6 μm	
Tiempo (min)	15	45	60	120
Fluido refrigerante	Agua	Agua	Pasta de diamante	Solución de sílice coloidal

	Pulidora manual		Pulidora con vibraciones
--	-----------------	--	--------------------------



Al final, el acabado resulta excelente, con un aspecto espejo sin ningunas rayas, como se puede observar en la ilustración 11 (c), gracias a un microscopio óptico OLYMPUS BX53M. Al contrario, se puede ver algunos poros en la ilustración 11 (d), defectos que se encuentran en los bordes de la muestra.

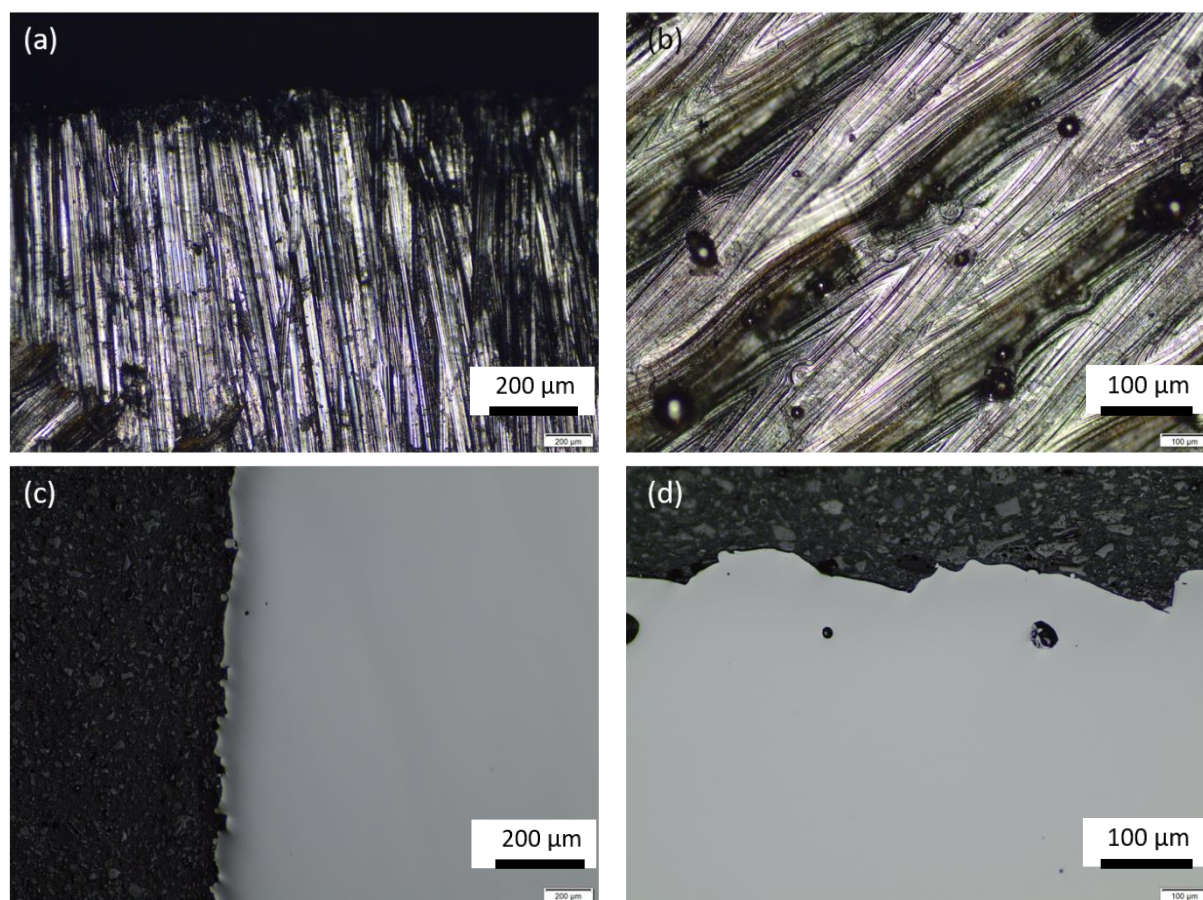


Ilustración 11: Fotos realizadas con un microscopio óptico: (a) y (b) antes del pulido, (a) Aumento de 5x; (b) Aumento de 10x, (c) y (d) después del pulido (c) Aumento de 5x; (d) Aumento de 10x.

Sin embargo, en algunas partes de la muestra se podían observar puntos con el microscopio óptico, imagen a de la ilustración 12, supuestamente inclusiones. Gracias al microscopio óptico con-focal, Olympus LEXT, se ha podido determinar que estos puntos no son inclusiones sino defectos debidos a la impresión, que se pueden analizar gracias a la composición química de la muestra. Se observe el resultado

obtenido con el microscopio con-focal en la imagen (b) de la ilustración 12. Al final se puede concluir que la superficie quede perfectamente clara para seguir el proyecto, haciendo ensayos de caracterización.

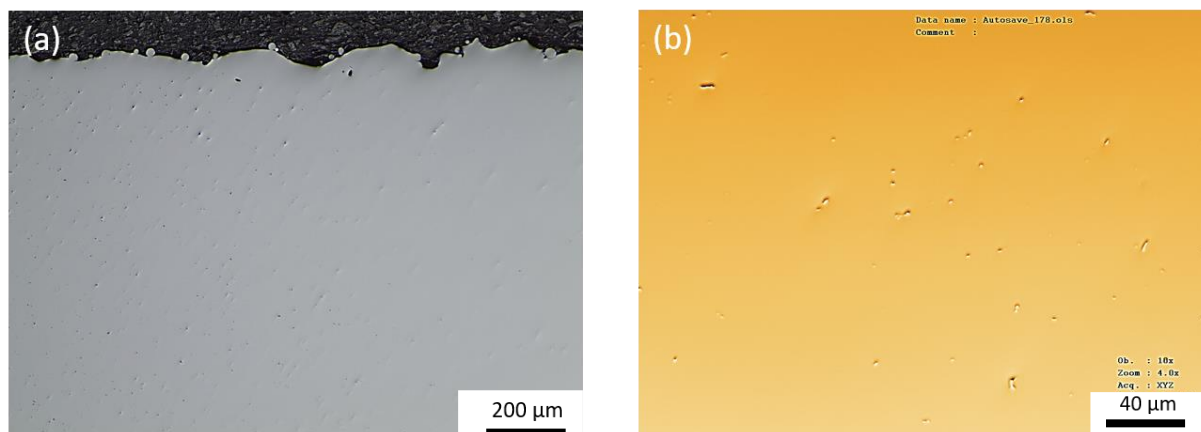


Ilustración 12: Fotos con (a) Microscopio óptico 5x; (b) Microscopio óptico con focal 5x

3.3. Métodos de caracterización

3.3.1. El microscopio óptico y con-focal

La microscopia óptica es una de las técnicas de caracterización más sencillas para analizar una muestra en superficie. Además, no se necesita una preparación de las muestras a analizar específica al contrario de otras técnicas más complejas tales como el MEB o las pruebas de nano-dureza.

El microscopio óptico consiste en un sistema óptico con lentes que permite obtener una imagen aumentada del objeto observado. La pieza a analizar se pone debajo del objetivo. Existen la luz blanca y la luz polarizada en cuanto al modo de observación. Con la luz blanca solo se puede ver la superficie de la muestra mientras que la luz polarizada permite ver la orientación de los granos. Existen dos modos cuando se suele utilizar el microscopio óptico: el modo reflexión y el modo transmisión. Para el modo 'reflexión', utilizado durante este proyecto, un espejo envía la fuente de luz en la superficie de la muestra, la cual se reflexiona y se manda al observador. En este caso, la fuente de luz se sitúa en el mismo lado que el ojo del utilizador. En este contexto, la muestra esta opaca, lo que quiere decir que la luz está bloqueada y no pasa. Al contrario, cuando la muestra es transparente, la luz puede pasar en el material y se reflexiona en otro espejo antes de volver al tope de la muestra: esto corresponde al modo 'transmisión' [17] [18].

Además, este microscopio está conectado a un ordenador, lo que da la posibilidad observar la muestra en tiempo real, sacar fotos y analizarlas.

En cuanto al microscopio con-focal, que también fue utilizado, es posible obtener mejores imágenes, en cuanto a la resolución, hasta 400 – 600 nm de profundidad, y el contraste. Para comparar estas dos técnicas, con un microscopio óptico clásico, si un objeto es grueso, solo una parte de la imagen podrá ser

nítida, se sitúa en el plan focal. Los planes focales situados arriba o bajo este plan focal devuelven la imagen borrosa. Gracias al microscopio con focal, los planes superiores e inferiores son eliminados, así solo se ve el plan focal. También se pueden conseguir imágenes en 3D muy nítidas con un con-focal, gracias a un láser que va analizar la muestra en cada punto, creando imágenes en secciones transversales [19].

3.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Este método de caracterización es una técnica para tener imágenes 3D de la superficie. También permite medidas superficiales (de rugosidad, visco-elasticidad...) y permite realizar, a una resolución nanométrica, un análisis superficial [20] [21]. Para tener las imágenes topográficas, se realizan interacciones entre una punta aguda y la superficie de la muestra. La punta está montada en una micro-palanca sobre la cual llega un láser. Esta micro-palanca refleja la desviación del láser cuando la punta se mueve. Estas reflexiones se transmiten a un software que va transformarlas en una imagen 3D [20].

Hay diferentes modos de uso; los más conocidos son las siguientes: el modo contacto, el modo no contacto y el modo intermitente, resumidos en la tabla 4 siguiente [20]:

Tabla 4: Diferentes modos de la técnica AFM [20]

Principales modos de operación	
Contacto	La fuerza entre punta y muestra no varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. Se obtienen datos topográficos, fuerza de fricción, fuerza magnética, etc.
No contacto	La punta es levemente distanciada de la muestra, mientras la micropalanca oscila, por lo que la interacción entre punta-muestra varía.
Intermitente	La micropalanca oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración.

Existen también otros modos como el llamado “TAPPING” que mide el contraste de composición entre varios materiales y uno otro para medir fuerzas eléctricas y magnéticas.

Una ventaja de esta técnica es que no necesita ningún tipo de tratamiento ni siquiera hacer vacío antes de poder medir [21].

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)

Es una técnica de análisis superficial que permite obtener informaciones sobre la morfología, la topografía tal como la composición de la muestra observada [22]. Por ejemplo, se puede observar la repartición de fases en la superficie. Es un ensayo considerado como no destructivo.

La principal característica de esta técnica es que no se realiza mediante un haz luz como otros microscopios tradicionales sino mediante un haz de electrones. Es decir que un haz de electrones

primarios es enviado sobre la muestra a través de un filamento de wolframio (presente en la columna del MEB) [18]. Este haz forma un barrido sobre la muestra y los electrones interactúan con la muestra, provocando señales recorridas por detectores tipo: electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra y son los que permiten obtener las imágenes 3D de alta resolución (hasta 100 Å). Tienen una energía muy baja, inferior a 50 eV y además poseen una profundidad máxima de 30 nm porque provienen de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra. Al contrario, los electrones retrodispersados, que pueden tener hasta una profundidad máxima de 500 nm, son algunos electrones primarios que son reflejados y dispersados después de haber interactuado con la muestra [22] [18]. La intensidad de emisión de estos electrones depende del número atómico de medio (Z) de los átomos de la muestra. Cuanto más pesados serán los átomos, mayor será la cantidad de electrones retrodispersados. Con estos átomos se encuentran imágenes planas con una composición y una topografía de la superficie BEI (es decir, Backscattered Electron Image). También se puede recibir otras señales como una absorción de electrones en la muestra o emisión de rayos X. Hay que tener en cuenta que todas las señales mencionadas más arriba son relacionadas entre sí y dependen de la topografía tal como estado químico de la muestra... [22].

Al final del ensayo, se obtiene una imagen en nivel de gris, y cada matiz de gris corresponde a una intensidad diferente de los electrones [18].

Hay que tener cuidado y sistemáticamente hacer un vacío antes de utilizar el MEB porque si no, puede pasar que los electrones primarios chocan con moléculas de aire y se ven absorbidos, y también para evitar la oxidación del filamento [22] [18].

El MEB posee numerosas ventajas y la principal es de tener una gran profundidad de campo, lo que da a las imágenes una apariencia 3D. Además, permite producir imágenes de alta resolución como dicho antes. Sin embargo, tiene desventajas como la obligación de tener una muestra conductora y libre de humedad. Por otra parte, con el MEB no se puede observar la estructura interna, por eso se necesita TEM [22].

Cuando esta técnica se usa para materiales metálicos, es posible distinguir diferentes fases cristalinas, el tamaño de grano y también micro fisuración [23].

3.3.4. EBSD (Electron Backscatter Diffraction)

Esta técnica, también llamada difracción de electrones retrodispersados en castellano, o bien EBSP (Electron Backscattering Patterns), permite principalmente poder analizar varios tipos de parámetros de cristalografía tales como las direcciones cristalográficas preferencial de cada grano, los índices de Miller para así definir la estructura cristalográfica del material... Además, se puede recoger informaciones sobre el tamaño promedio tal como la distribución de orientación de los granos hasta una resolución de 50 nm. Este ensayo se puede realizar en áreas desde algunas micras hasta algunos milímetros [18] [24].

El detector EBSD (pantalla de fosforo) se sitúa al interior de un microscopio MEB y puede detectar y analizar los electrones retrodispersados. La muestra se pone dentro de la cámara del MEB y esta inclinada hacia 70-75° del haz de electrones incidente, enfrente del detector EBSD, como se puede ver en la ilustración 13, para poder disminuir el recorrido de los electrones tal como la fracción de electrones absorbidos por la muestra. Estos dos factores permiten facilitar la difracción de los electrones, que ocurre cuando impactan la superficie del material y por eso interactúan con átomos ubicados en planos atómicos favorecidos por la ley de Bragg. Así, los electrones sufren difracción y devienen retrodispersados. Estos últimos forman dos conos de difracción que contienen las diferentes informaciones sobre la orientación cristalográfica de los granos. Este fenómeno se detecta gracias a la cámara y así se realiza un diagrama de Kikuchi donde se encuentran las líneas o bandas de Kikuchi (de alta intensidad), formadas por la difracción de los electrones. Las líneas de Kikuchi se pueden ver también en la ilustración 13, sobre la pantalla de fosforo. Cada banda/línea representa un plano cristalográfico y la distancia entre cada banda permite obtener la orientación cristalina del grano [18] [24].

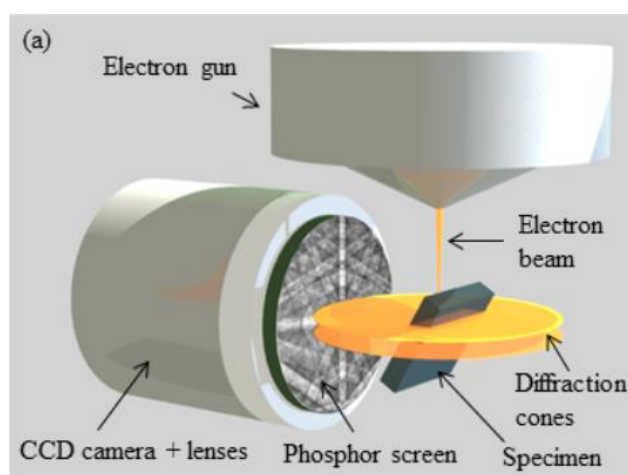


Ilustración 13: Principio de la técnica EBSD [25]

Para este proyecto, la técnica EBSD fue usada sobre todo para poder observar la microestructura tipo 'chessboard', determinar el tamaño de los granos de la muestra y además para poder fijarse en las diferentes fases del material.

3.3.5. Nano-indentación (nano-dureza)

El ensayo de nano-dureza o de nano-indentación, como su nombre lo indica, permite obtener medidas de dureza (H), pero también el módulo de Young (E), tenacidad a fractura u otros datos [26]. Estos datos se deducen a partir de la curva de carga aplicada (P) vs la profundidad de penetración o desplazamiento, obtenida "in situ". La obtención de esta curva resulta del proceso de indentación de un penetrador puntiagudo o esférico [27]. Durante este proyecto se usará un penetrador de Berkovich (constituido de 3 lados formando una pirámide). La particularidad de este ensayo en comparación con un ensayo de dureza 'normal', es la diferencia de tamaño de la huella dejada en la superficie de la muestra. Con este ensayo se

obtiene una huella realmente mucho más pequeña que para un ensayo de dureza. Además, las medidas son hechas automáticamente y se eligen varios parámetros tales como la punta usada, la carga aplicada y el desplazamiento al interior de la muestra.

El ensayo consiste en presionar el indentador sobre la muestra y registrar la carga y los desplazamientos durante la carga y la descarga [26]. Aplicando la técnica de Oliver y Pharr se obtiene un gráfico representando carga y descarga. Si estas dos curvas son superpuestas, se puede concluir que el material analizado es elástico o si no lo son, será definido como elastoplástico [28].

Antes de realizar el ensayo, se debe hacer una calibración, es decir encontrar el área de contacto proyectado verdadero para hacer las huellas. Esto depende del desplazamiento y también de la punta que se desgata con el tiempo [27].

Gracias a este tipo de ensayo, se pueden obtener valores de dureza, de módulo elástico y también la stiffness (que corresponde a la pendiente). En este caso, la dureza es el parámetro que permite cuantificar el efecto de la deformación plástica durante el contacto entre la muestra y la punta de la máquina [27]. Además, se define como la habilidad de un material a resistir a la penetración o abrasión de otros materiales [29]. Se mide de la manera siguiente:

$$H = \frac{\text{carga aplicada}}{\text{área huella generada}} = \frac{P_{max}}{A_c}$$

Ecuación 1: Formula de Oliver y Pharr que permite obtener valores de dureza. [28]

En el primer ensayo, se hará una matriz de 5 x 5 indentaciones, es decir 25 huellas residuales a una profundidad de 2000 nm, cada una separada por 10 μm .

Para el segundo ensayo realizado, se hicieron 144 indentaciones, una matriz de 12 x 12 con una profundidad de penetración de 200 nm, cada indentación separada por 10 μm .

3.3.6. Nano-scratch

El nano-scratch, también llamado NST, es un ensayo que permite caracterizar propiedades mecánicas superficiales de películas delgadas/recubrimientos mayormente, tal como: pérdida de adherencia o resistencia al rayado [30]. Se utiliza esta técnica para tener informaciones sobre modos de deformación y de fractura que no son posibles estudiar con métodos estándares de indentación [31]. Este ensayo corresponde a un ensayo de desgaste por abrasión, con un desplazamiento de material a lo largo de la prueba.

Para simplificar, se realiza gracias a la aplicación, de manera controlada, de una carga (yendo de una escala de 10 μN hasta 1 N) a través de una punta, que se puede comportar como el cantiléver del AFM. Al mismo tiempo se mide la fuerza requerida para desplazar la extremidad de la punta a través de la muestra [29]

[31]. Realmente, el ensayo se divide en tres partes: la primera para medir la superficie aplicando una presión mínima para que la superficie no se dañe. La segunda parte es el test scratch realizado con las condiciones predefinidas de fuerza, una fuerza creciente, la velocidad y la profundidad de la punta. Esta etapa se ve en la ilustración 14, describiendo también resultados obtenidos en función de la carga aplicada (constante, progresiva o gradual). El último paso que se realiza es un escáner con fin de medir la topografía de la parte de la muestra dañada, con la presión mínima [29].

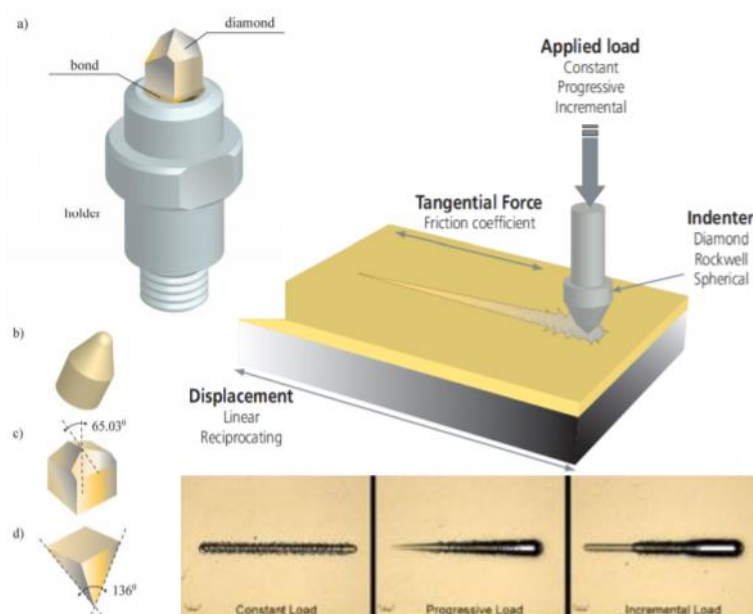


Ilustración 14: Diferentes tipos de punta y de cargas aplicadas [24]

En el ensayo realizado con una de las muestras, colocada en un soporte dentro de la máquina, se hará tres rayas, cada una separada por 250 μm , aplicando una carga incremental que va de 0 a 500 mN y una longitud del scratch de la punta de Berkovich (tres lados) de 500 μm a una velocidad de 10 $\mu\text{m/s}$ de manera lineal. La máquina con la cual se realiza el ensayo, Nano Indenter XP de MTS, debe ser aislada acústicamente y de las vibraciones del entorno.

Con la misma máquina usada para los ensayos de nano-scratch, se realizarán pruebas de desgaste, también llamada *wear*. Tres ensayos serán hechos, aplicando una fuerza de 20 mN durante varios ciclos (1, 5 y 10) sobre una longitud de 100 μm .

4. Resultados y discusión

4.1. Características macrográficas

Gracias a la ilustración siguiente 15, se ha podido hacer un análisis global de la muestra y por eso definir la anchura de las pasadas realizadas durante el proceso de fabricación de SLM. La muestra de titanio siendo demasiado grande, no fue posible medir la altura de una pasada. Sin embargo, gracias a los datos del artículo [3], se sabe que la altura de una pasada es de 50 μm . La parte siguiente solo se concentrará en la anchura de una pasada de SLM.

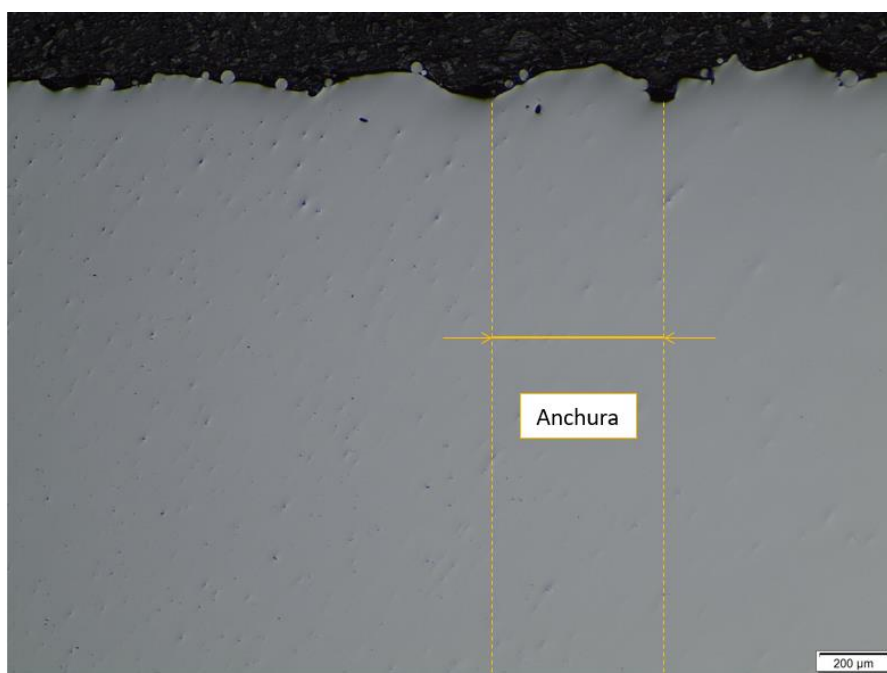


Ilustración 15: Anchura de una pasada realizada durante el proceso de SLM

Como se puede ver en la ilustración 15, la anchura de la pasada ha podido ser medida gracias a la leyenda. En efecto, gracias a esta, se mide que la anchura de una pasada es de aproximadamente 500 μm , aunque con medidas seguramente más precisas hechas en el artículo [3] se mide una anchura de aproximadamente 360 μm .

4.2. Características micrográficas

4.2.1. Microestructura *chessboard*

Para poder observar la microestructura de la muestra de Ti-6Al-4V, no ha sido necesario atacarla químicamente como en los años pasados del proyecto. [15] Sin embargo, se ha necesitado usar la cámara

SEM del EBSD para poder observarla. En la ilustración 16, se utilizó una baja magnificación (con el SEM). Con esta, es posible distinguir el pattern 'chessboard', destacando por las líneas de puntos beige. También se pueden observar un poco la presencia de dos fases/zonas, CMZ y FMZ. Se puede ver mejor la microestructura especial en la ilustración 17. Además, en esta se pueden observar pequeños defectos en la superficie, al interior del 'chessboard', seguramente debidos a la forma de impresión de la muestra con SLM.

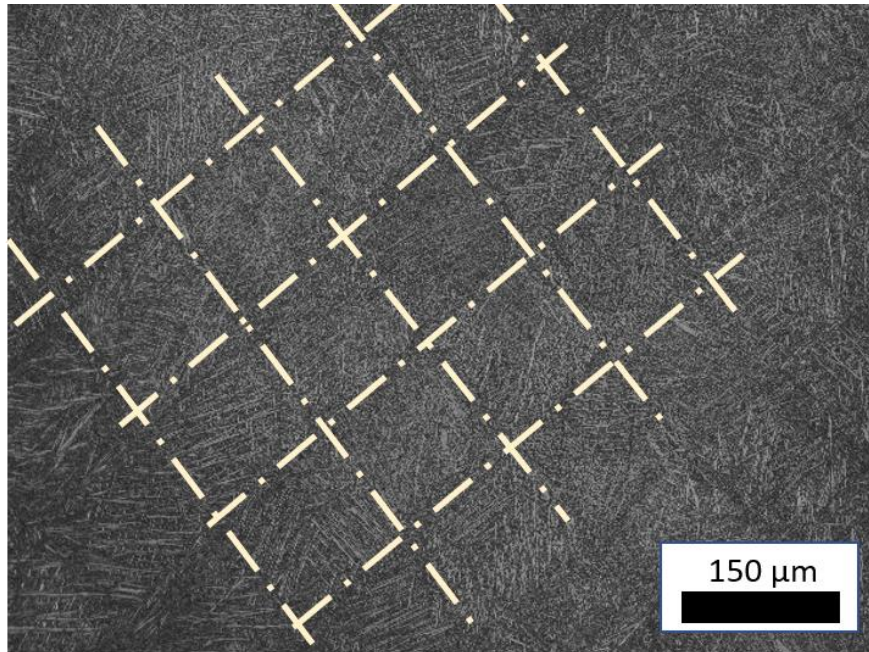


Ilustración 16: Microestructura de la aleación con baja magnificación

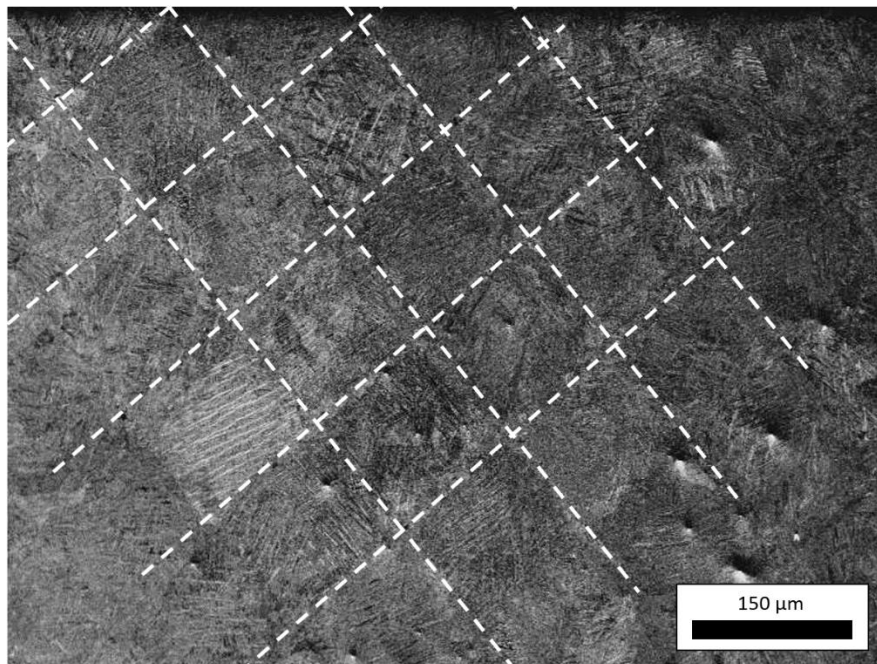


Ilustración 17: Microestructura de la muestra con baja magnificación (100x) con el SEM

Pero para poder distinguir las zonas CMZ y FMZ con más precisión, se utiliza FEG (field emisión gun), que permite observar la muestra con una magnificación mucho más grande en comparación con el SEM (magnificación x1500). Por eso se ven más claras las dos microestructuras, con agujas muy finas, que corresponden a la FMZ y otras mucho más gruesas que corresponden a la fase CMZ. Este resultado se ve en la ilustración 18.

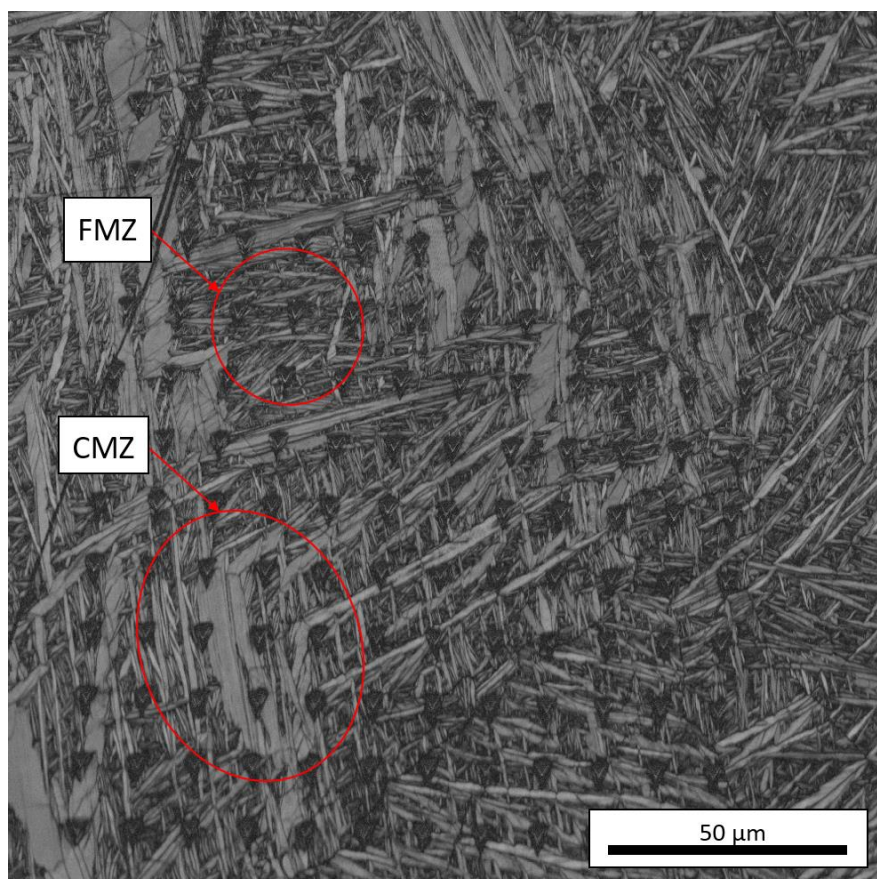


Ilustración 18: Microestructuras (FMZ, CMZ) observadas con FEG

4.2.2. Caracterización microestructural: EBSD

El objetivo de usar esta técnica era poder observar si la microestructura tipo 'chessboard' se veía como está descrita en el artículo [3], mirando un área de la muestra de 500 x 500 μm, ya que cada cuadrado del chessboard mide aproximadamente 150 x 150 nm.

Se hicieron diferentes ensayos con diversas resoluciones para obtener la mejor calidad y precisión de la imagen posible. Se usó un step size de 1 μm, es decir que, entre 2 píxeles hay 1 μm, sabiendo que la resolución de la imagen aumenta con la disminución del step size y un voltaje de electrones de 15kV. Después de haber obtenido una imagen, se realiza su tratamiento en un software llamado Flamenco, que permite poder ver la imagen tal como en la ilustración 19.

Como se puede ver en la imagen 19 siguiente, se encuentra la microestructura requerida, tipo 'chessboard', es decir en forma de tablero de ajedrez. La segunda parte de la imagen representa las diferentes direcciones cristalográficas posibles en los granos. Se puede notar que para cada "cuadrado" del 'chessboard', hay un color dominante, lo que indica una dirección cristalográfica preferente. Por ejemplo, para algunos cuadrados, la dirección preferente se sitúa entre (001) y (120), de color violeta en la imagen. Para otros, la dirección preferente se sitúa entre (010) y (001), con un color amarillo-verde.

Gracias a un fichero Excel, incluyendo varios datos recuperados de cada ensayo, se estableció que el tamaño medio de un grano es de aproximadamente $4\text{ }\mu\text{m}$ y la media del área de un grano es de $17,7\text{ }\mu\text{m}^2$. No se puede decir si estos resultados fueron obtenidos a partir de las agujas α o los granos β -previos, no es posible de determinarlo.

Gracias al software ImageJ, se han podido medir varios ángulos de los cuadrados que componen el 'chessboard' y después de haber hecho una media, se encuentra que el promedio del ángulo entre dos lados de un cuadrado es de aproximadamente $88,5^\circ$. En cuanto a las medidas de un cuadrado, después de haber tomado varias medidas de los lados de los cuadrados, se hizo un promedio y se encuentra que un cuadrado mide aproximadamente $142 \times 147\text{ }\mu\text{m}$, contra un valor de aproximadamente $180 \times 180\text{ }\mu\text{m}$ en el artículo [3].

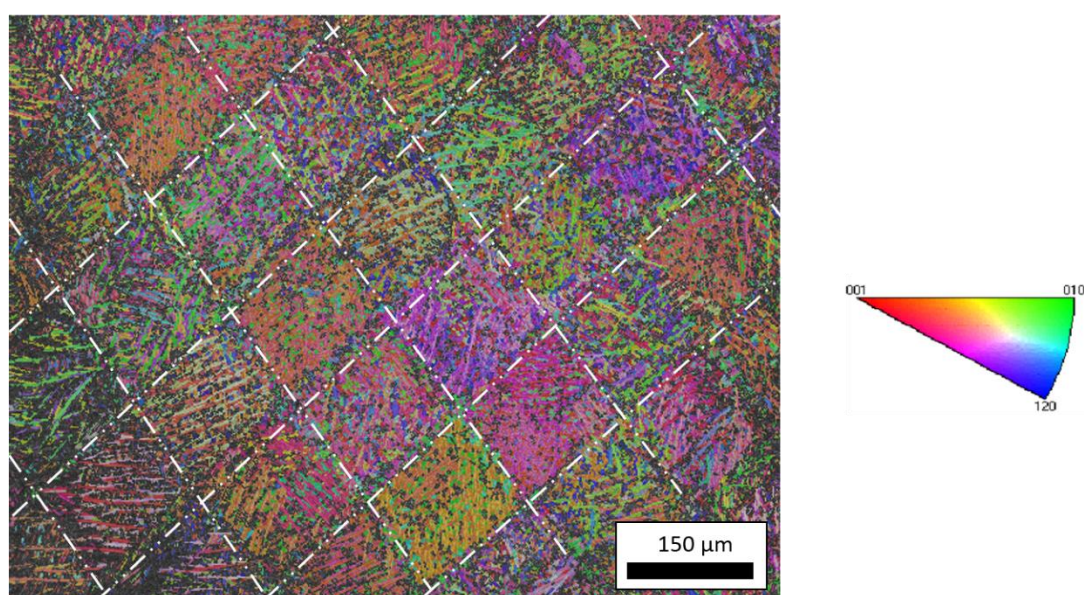


Ilustración 19: Microestructura tipo chessboard obtenida con el EBSD

En la segunda imagen de EBSD se ve la representación de las fases cristalográficas a partir de la ilustración 20. En el caso del titanio, existen dos fases cristalográficas, HCP o BCC. Según la ilustración 20, se nota claramente que más de la mitad del área observada está compuesta de la fase hexagonal (63,1%) y la fase cúbica ocupa menos de un 1% (0,0144 %). El porcentaje que se queda sin fase corresponde a zonas que no fueron indexadas por el software.

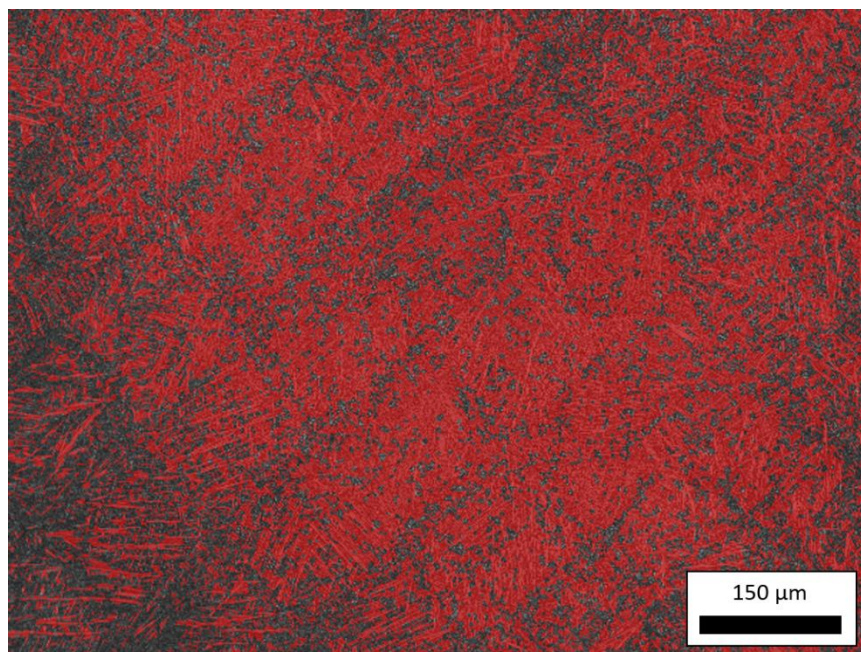


Ilustración 20: Representación de las fases de la aleación de titanio

Durante el segundo ensayo con el EBSD, se hizo un mapping de la misma manera que la primera vez, pero esta vez, el mapping estaba centrado en la matriz de indentaciones de 12 x 12, explicadas en el informe ulteriormente. El objetivo de este ensayo es poder determinar si las propiedades de la muestra de Ti-6Al-4V son del mismo orden, es decir que el material sería isotrópico, o al contrario anisotrópico y que las propiedades variarían significativamente en función del lugar donde se hace un ensayo. Para conseguir esta etapa, se realizarán diferentes tipos de mapping: uno de la matriz entera, otra de solamente una parte de la matriz, lo que será más preciso. Se utilizarán tres step sizes diferentes: 1 µm; 0,5 µm y 0,15 µm, este último tendrá mejor resolución que los demás. En la ilustración 21, se puede ver la microestructura típica de la muestra, gracias a la fabricación con SLM, de 'chessboard' con al centro las 144 indentaciones hechas durante la segunda prueba de nano-indentación. Además, se distingue claramente por un lado la CMZ y la FMZ por otro lado.

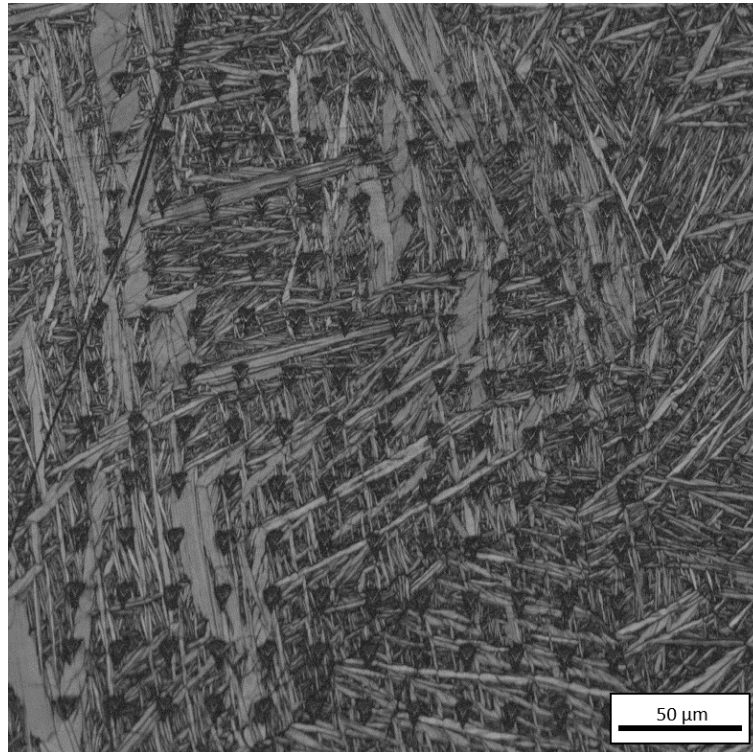


Ilustración 21: Microestructura de la muestra, junta con la matriz 12 x 12 de indentaciones

Gracias a la próxima ilustración 22, se podrá determinar si la muestra tiene un comportamiento isotrópico o anisotrópico. Para hacerlo, se tomarán las medidas de dureza, por un lado, y de módulo elástico por otro lado, de cada indentación. Luego, se hará un promedio de todos los valores encontrados en un cuadrado del 'chessboard'. Al final, si todos los promedios de todos los cuadrados son aproximadamente iguales, se podrá concluir que la aleación de titanio estudiada es isotrópica.

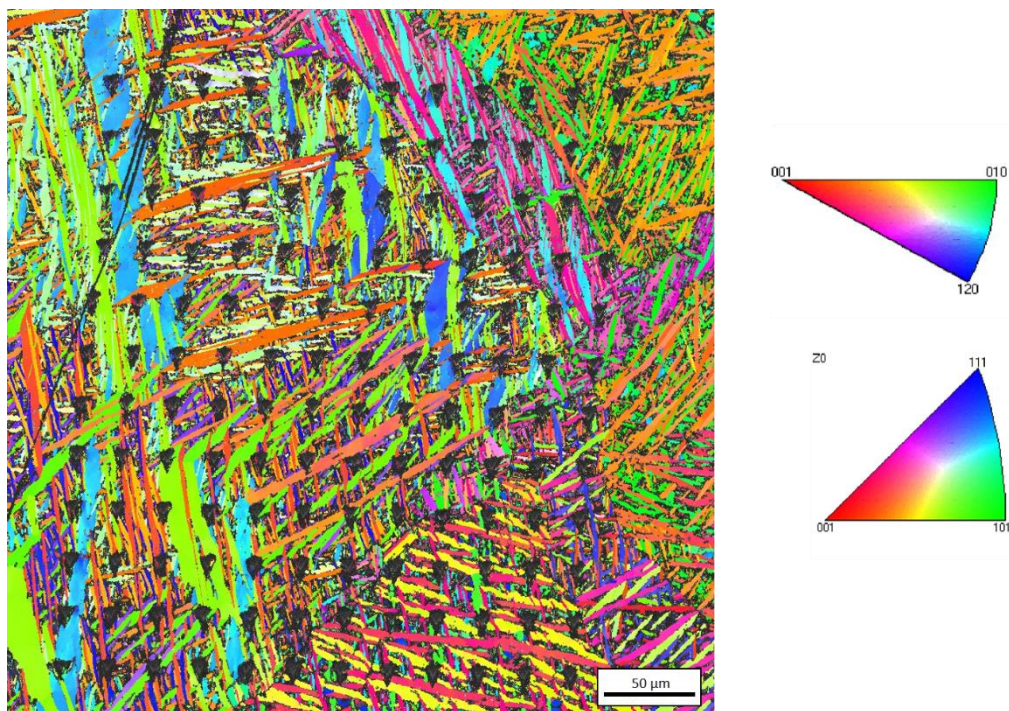
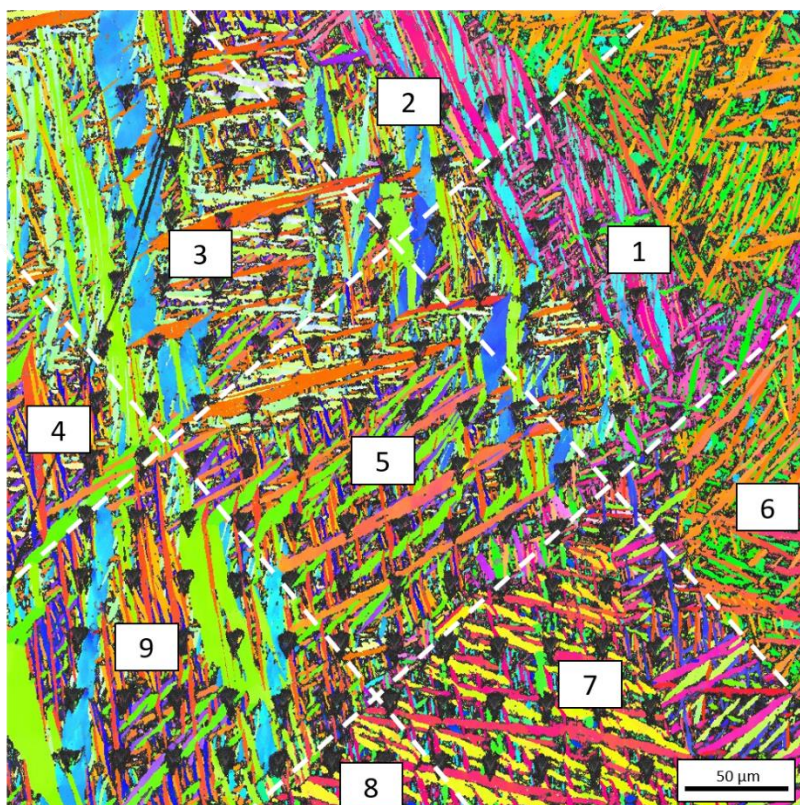


Ilustración 22: Mapping de las nano-indentaciones con el EBSD

Gracias al mapping de la ilustración 22, se consiguió 'recortar' la imagen en cuadrados, los cuadrados del 'chessboard'. Cada cuadrado tiene un número, como lo demuestra la ilustración 23.



Il·lustració 23: Mapping de la matriu 12 x 12, con los cuadrados numerados

Con esto, se ha podido hacer un promedio de todos los valores de dureza y módulo elástico de las indentaciones encontradas dentro de cada cuadrado y compararlo. Los resultados se encuentran en la tabla 5 siguiente:

Tabla 5: Promedio de las indentaciones dentro de un cuadrado de chessboard

CUADRADO	DUREZA (GPa)	MÓDULO (GPa)
1	4,72	136
2	4,61	137
3	4,54	138
4	4,77	138
5	4,68	137
6	4,86	137
7	4,81	138
8	4,88	137
9	4,55	138

En primer lugar, hay que notar que los resultados presentados en la tabla son promedios con una desviación de $\pm 0,2$ GPa para los valores de dureza y de ± 1 GPa para los valores de módulo elástico. Sin embargo, en los resultados presentados más arriba, no se pueden realmente tomar en cuenta los valores dentro de los cuadrados 2, 4, 6 y 8, porque teniendo pocas indentaciones, los resultados no son muy

representativos. Por eso, para analizar estos datos, se tomarán en cuenta solo los resultados obtenidos dentro de los cuadrados 1, 3, 5, 7 y 9. Gracias a la ilustración 24, se puede visualizar de manera más representativa los resultados a analizar.

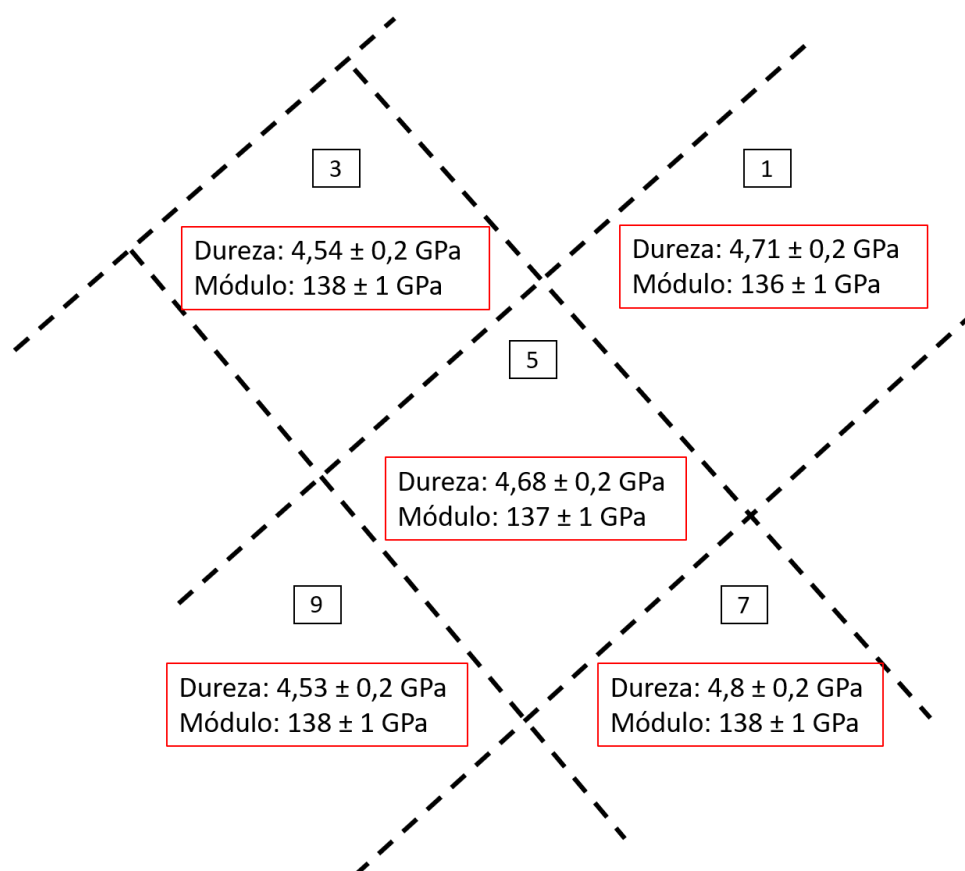


Ilustración 24: Visualización de los resultados

En cuanto a los valores de módulo elástico, son bastante parecidos entre los cinco cuadrados elegidos, aproximadamente 137 GPa, con una muy pequeña desviación de ± 1 GPa. Por eso, se puede deducir, en cuanto a los valores de módulo, que la aleación Ti-6Al-4V tiene las mismas características a lo largo de la muestra.

Para el tema de la dureza, aunque los valores varían un poco de una cuadrado al otro, se encuentran en el mismo rango, es decir de $4,65 \text{ GPa} \pm 0,1 \text{ GPa}$.

En conclusión, gracias a este ensayo y con los valores obtenidos de dureza y módulo elástico, se ha demostrado que el comportamiento general de la aleación de titanio es isotrópico dentro de la muestra, probando que la microestructura tipo 'chessboard', divide entre CMZ y FMZ no desempeña un papel sobre estas propiedades de la muestra. Sin embargo, este ensayo se hizo solo en una pequeña parte de la muestra, 1000 x 1000 píxeles, que aquí corresponden aproximadamente a 150 x 150 μm . Para confirmar los resultados de este ensayo y sobre todo confirmar que los valores de dureza son isotrópicos a lo largo

de la muestra, se envió la otra muestra a Suiza para realizar el mismo tipo de ensayo sobre una superficie más grande.

4.3. Propiedades mecánicas

4.3.1. Ensayos de nano-dureza

4.3.1.1. Matriz de 5 x 5 huellas

Los primeros ensayos de dureza que se hicieron eran para comprobar el estado superficial de la muestra después del pulido y ver si tenía un buen acabado. Esto se demostraría por medidas de dureza uniformes sea cual sea la indentación realizada. Se realizó una matriz de 5 x 5 indentaciones a una profundidad de 2000 nm, es decir con 25 medidas al final, ilustrado más abajo (ilustración 25):

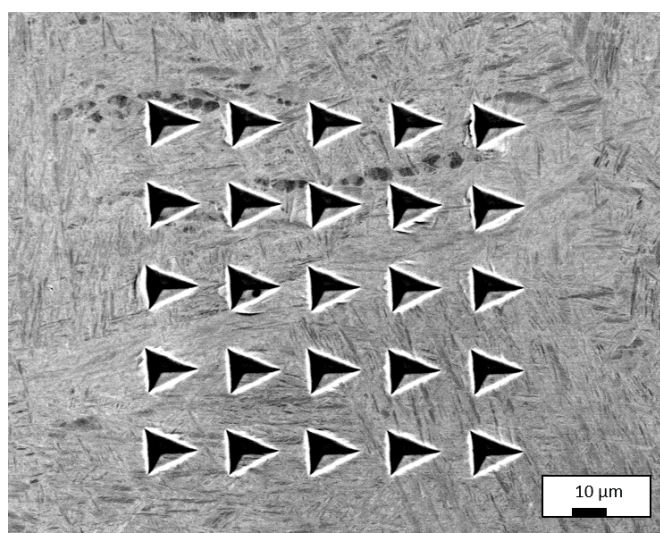


Ilustración 25: Matriz de nano-indentacion 5 x 5 con cámara del SEM

Para cada ensayo se obtuvieron valores que fueron tratados por un software 'Analyst', que permitió realizar un promedio de todos los valores obtenidos. En el gráfico de la ilustración 26 siguiente se encuentran los resultados.

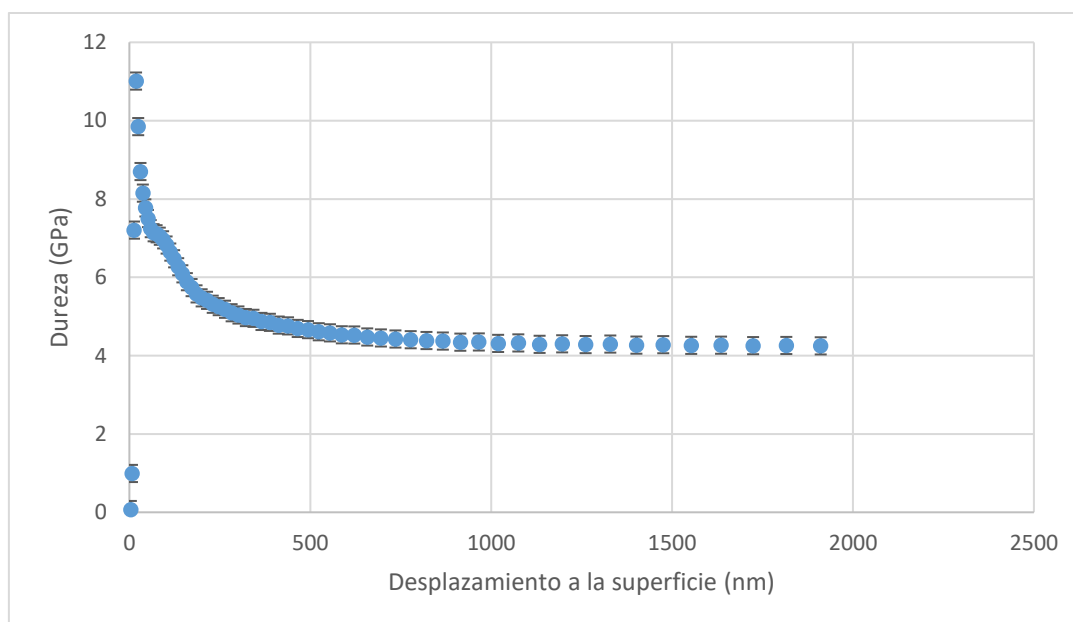


Ilustración 26: Gráfico mostrando la evolución de la dureza en la muestra en función del desplazamiento a la superficie

Como se puede observar en el gráfico más arriba, no hay que tener en cuenta la primera parte de la curva porque los valores no son precisos y cambian significativamente para cada ensayo de nano-dureza. Sin embargo, a partir de 500 nm de desplazamiento, los valores de dureza empiezan a estabilizarse, lo que permite decir que el acabado del pulido de la muestra estaba muy bien hecho. El valor de dureza promedio obtenido es de aproximadamente $4,27 \pm 0,11$ GPa.

Así, con estos resultados se pueden seguir haciendo medidas de nano-dureza a partir de 500 nm, para ver diferencias de propiedades a lo largo de la muestra.

Durante estos primeros ensayos, se obtuvo también otro gráfico caracterizando la muestra de titanio, sobre la evolución de la carga aplicada en la muestra en función del desplazamiento (ilustración 27). En este gráfico, es posible ver, gracias a la carga aplicada en función del desplazamiento a la superficie, la deformación plástica, llamada E_p , y la deformación elástica, llamada A_e , generadas.

Se nota que la deformación plástica ocupa una parte mucho más importante del gráfico que la elástica, mostrando que la aleación de titanio estudiada posee un comportamiento más plástico que elástico para este ensayo. La parte elástica corresponde a la parte recuperada durante la descarga. De hecho, si las curvas de carga y descarga fueran superpuestas, el material tendría un comportamiento totalmente elástico. Al contrario, si, como en este caso, no se superponen, significa que la aleación de titanio tiene un comportamiento elastoplástico.



Ilustración 27: Gráfico mostrando las deformaciones plástica y elástica generadas durante el ensayo de nano-dureza

4.3.1.2. Matriz de 12 x 12 huellas

Para el segundo ensayo se hizo una matriz de 12 x 12, es decir 144 indentaciones, a una profundidad de 200 nm, con 10 μm de separación entre cada huella. Se hizo las indentaciones a 200 nm de profundidad por qué el objetivo era intentar que las huellas se quedan dentro de la FMZ, pero el problema es que es demasiado estrecha. Se pueden ver estas huellas en la ilustración 28, tomada con la cámara SEM del EBSD.

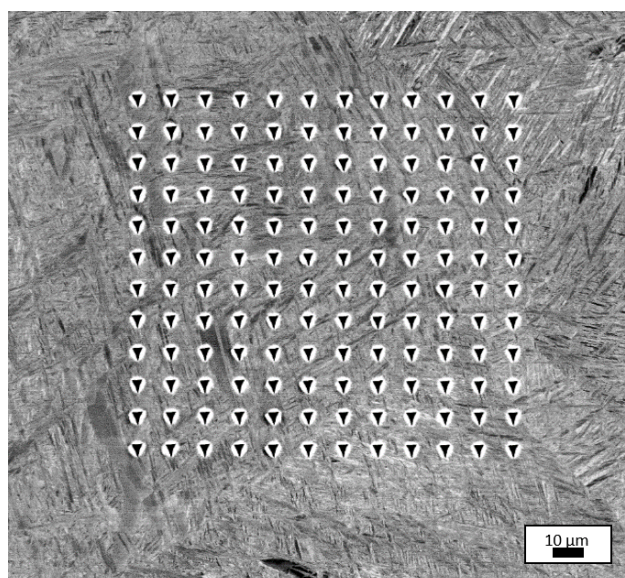


Ilustración 28: Matriz de indentaciones (12x12) con el SEM, 500x

En cuanto a los resultados obtenidos para los valores de dureza y de módulo, se hicieron promedios, gracias al software 'Analyst', obteniendo valores de aproximadamente 4,67 GPa (con una desviación estándar de 0,25) por la dureza de la muestra y de 137 GPa (desviación estándar de 3) en cuanto al módulo elástico. Estos valores son más o menos cerca de los obtenidos en la primera matriz de indentaciones de 5 x 5. Con esto, se puede conjeturar que el material, la aleación Ti-6Al-4V, hecho con SLM, es isotrópico. Esta hipótesis confirma lo que ya fue hecho gracias al mapping hecho con el EBSD pero que todavía tiene que ser confirmado en la prueba siguiente de indentaciones masiva.

4.3.1.3. Matriz de 1 millón de indentaciones

La otra muestra de Ti-6Al-4V, en la que no se hicieron los previos ensayos de nano-indentación, nano-scratch y desgaste (que siguen), se envió a Suiza, en el laboratorio ETH de Zúrich para hacer nuevas pruebas relativas a la isotropía o anisotropía global del material. Se realice un ensayo de nano-indentación masiva con la máquina I-NANO. En este último ensayo, casi un millón de indentaciones fueron hechas sobre una superficie de 1mm², a una profundidad de 200 nm y con una distancia de 5 µm entre cada una. Los resultados finales se pueden observar en las ilustraciones 29 y 30, en cuanto a la dureza y al módulo elástico.

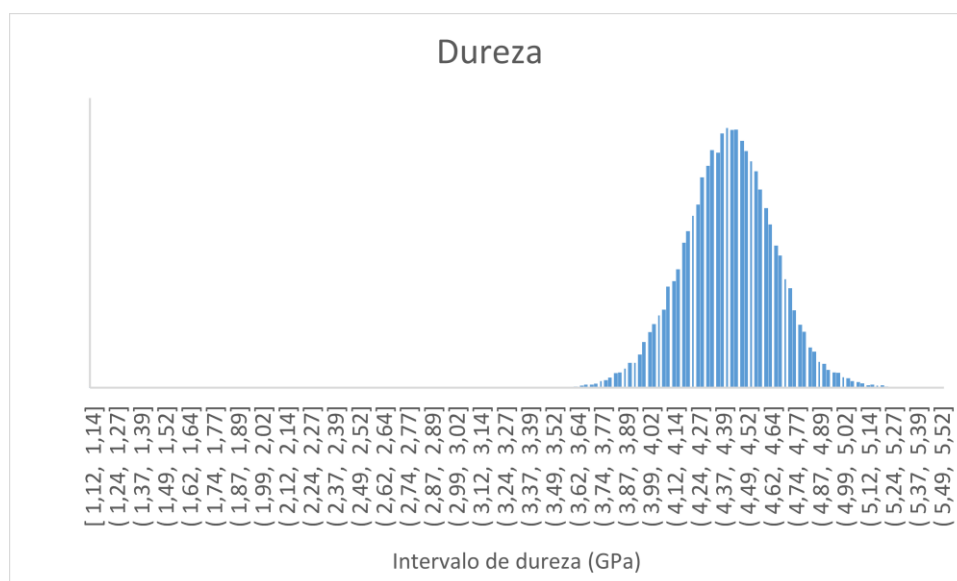
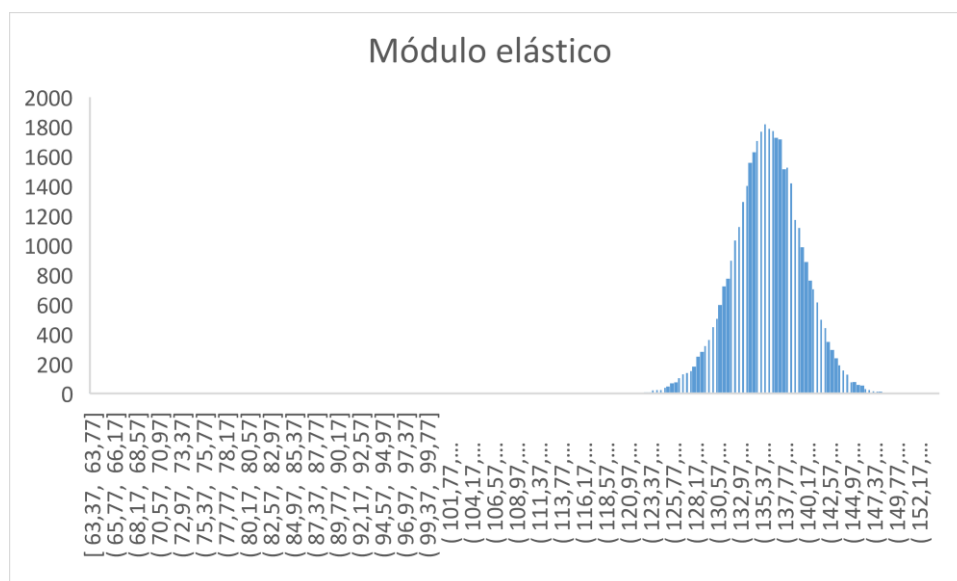


Ilustración 29: Distribución de los valores de dureza obtenidos



Il·lustració 30: Distribució de los valores de modulo elástico obtenidos

En los gráficos más arriba, se observa que para los dos parámetros (dureza y módulo elástico), la distribución de los valores es monomodal y parece seguir una curva de Gauss. Esto se confirmó con el análisis de los datos con el software Origin, donde los resultados se encuentran abajo en las ilustraciones 31 y 32. Aparece una distribución tipo Gauss y lo más importante es que la distribución, cual sea el parámetro estudiado es monomodal (o unimodal), esto significa que la muestra es isotrópica. Al contrario, si la distribución hubiera sido bimodal, esto significaría que el material no es isotrópico. Gracias a esta información además de los resultados obtenidos con el mapping de EBSD, se puede concluir que la aleación de Ti-6Al-4V es realmente isotrópica.

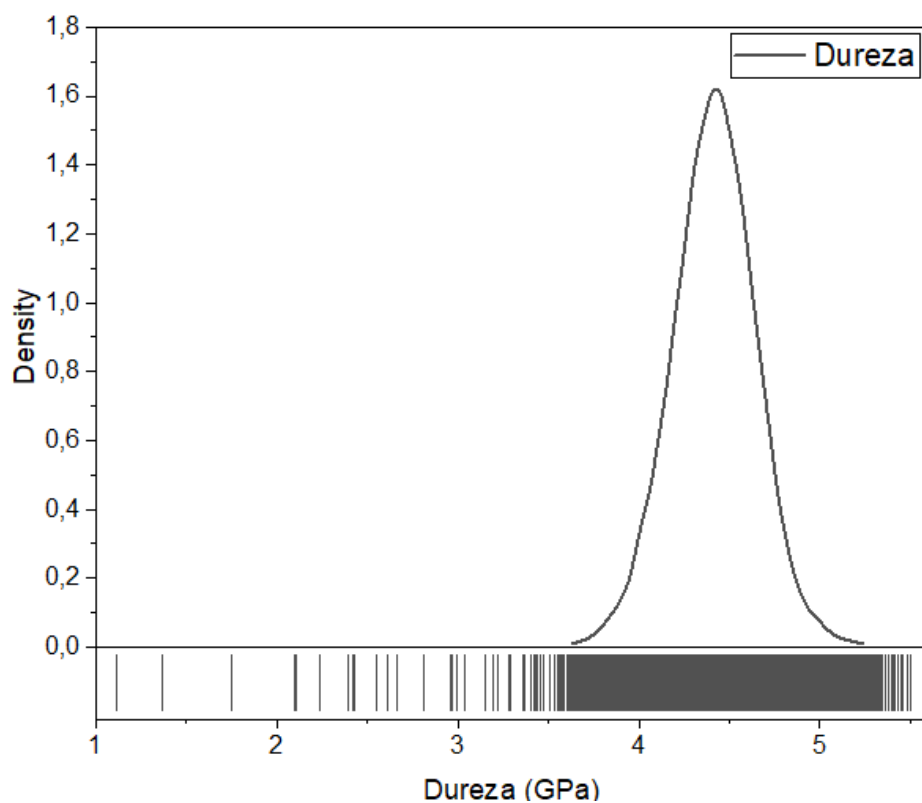


Ilustración 31: Distribución de los valores de dureza obtenidos

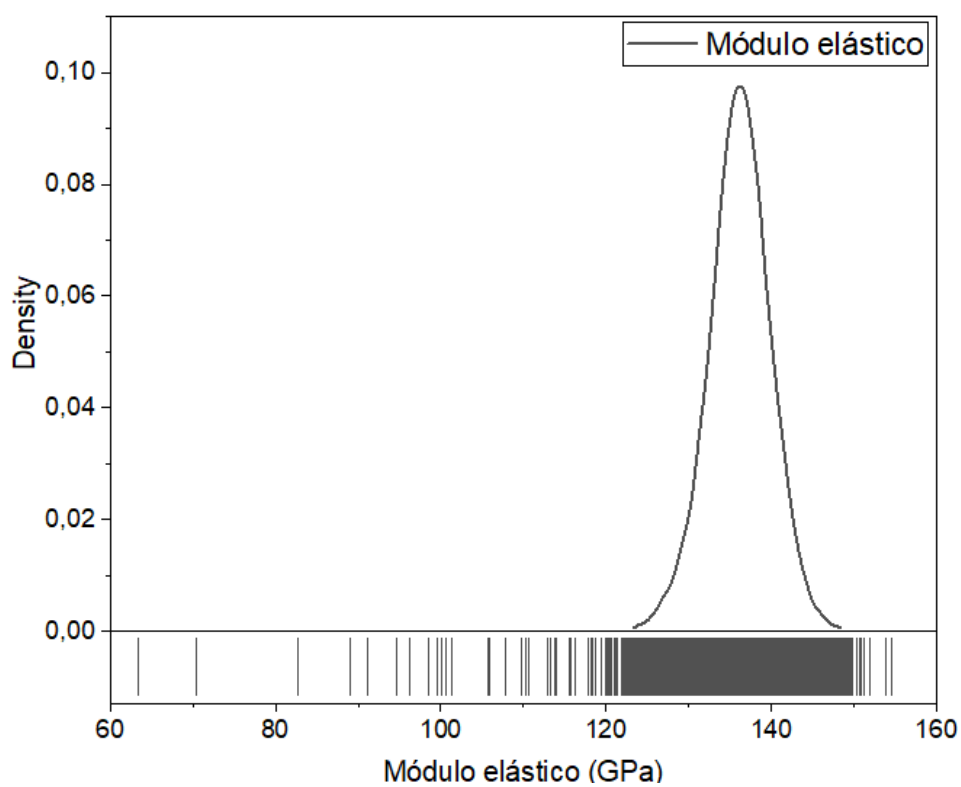


Ilustración 32: Distribución de los valores de modulo elástico obtenidos

En la imagen 33, se ilustran los resultados comentados antes de manera más representativa.

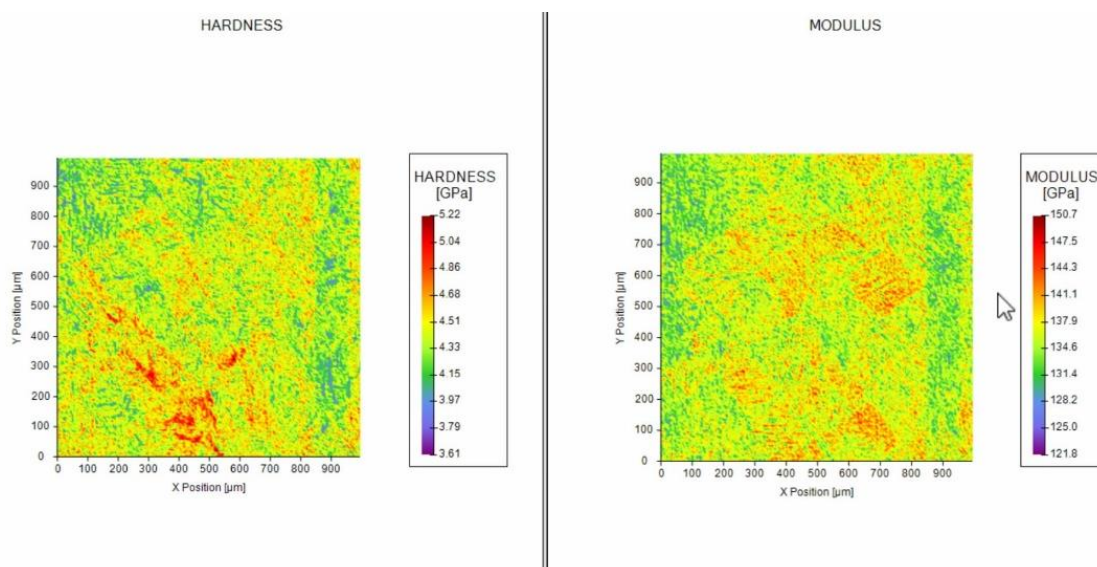


Ilustración 33: Resultados de la nano-indentación masiva

Los valores promedios de dureza y de módulo elástico son los siguientes: 4,14 GPa (con una pequeña desviación, pero no es conocida) en cuanto a la dureza y 136 GPa (con una pequeña desviación, tampoco es conocida) para el módulo elástico. Si se recuerda los valores de dureza y módulo después del ensayo de nano-indentación (con la matriz 12 x 12), se obtuvo un valor de $4,67 \pm 0,25$ GPa para la dureza y 137 ± 3 GPa para el módulo. Estos resultados se acercan a los de la nano-indentación masiva, pero se debe asumir que el equipo utilizado en Suiza es un mucho más preciso, permitiendo obtener valores más cercanos de los verdaderos valores.

Todos estos resultados obtenidos gracias a esta prueba demuestran que el material estudiado desde el principio del TFM es isotrópico, y por eso que la microestructura 'chessboard' no interfiere con las propiedades intrínsecas del material.

4.3.2. Ensayos de nano-scratch (ensayo de rayado)

Después de haber hecho los diferentes ensayos de dureza, se realizaron ensayos de nano-scratch, también llamado ensayos de rayado. 3 rayas de 500 μm de longitud, con una carga aplicada de 500 mN y cada una separada por 250 μm , con una velocidad de 10 $\mu\text{m/s}$ fueron hechas. Se puede encontrar algunas partes de ellas en la ilustración 34 y una raya entera en la ilustración 35. En los anexos, se encontrará una raya entera de mayor tamaño para poder distinguir mejor todos los detalles que muestra.

Se nota que, en cada una de las fotos siguientes, a veces se encuentran líneas en el borde de las rayas. Estas líneas corresponden a bandas de deslizamiento, iniciadas a partir de una cierta carga. Además, se observa que a lo largo de la raya cerca de su término, aparece un pequeño apilamiento, debido a la acumulación de dislocaciones apareciendo por la presión aplicada durante el ensayo. En el método de

Oliver y Pharr, se explica que cuando la ecuación 2 se demuestra verdadera, significa que un apilamiento del material puede ocurrir. Significa que haya ido una sobreestimación del área de contacto durante el ensayo.

$$\frac{h_f}{h_{max}} > 0,7$$

Ecuación 2: Formula para saber si hay un apilamiento

h_f corresponde al valor más profundo de penetración del indentador; h_{max} corresponde al valor de penetración cuando la carga aplicada es máxima.

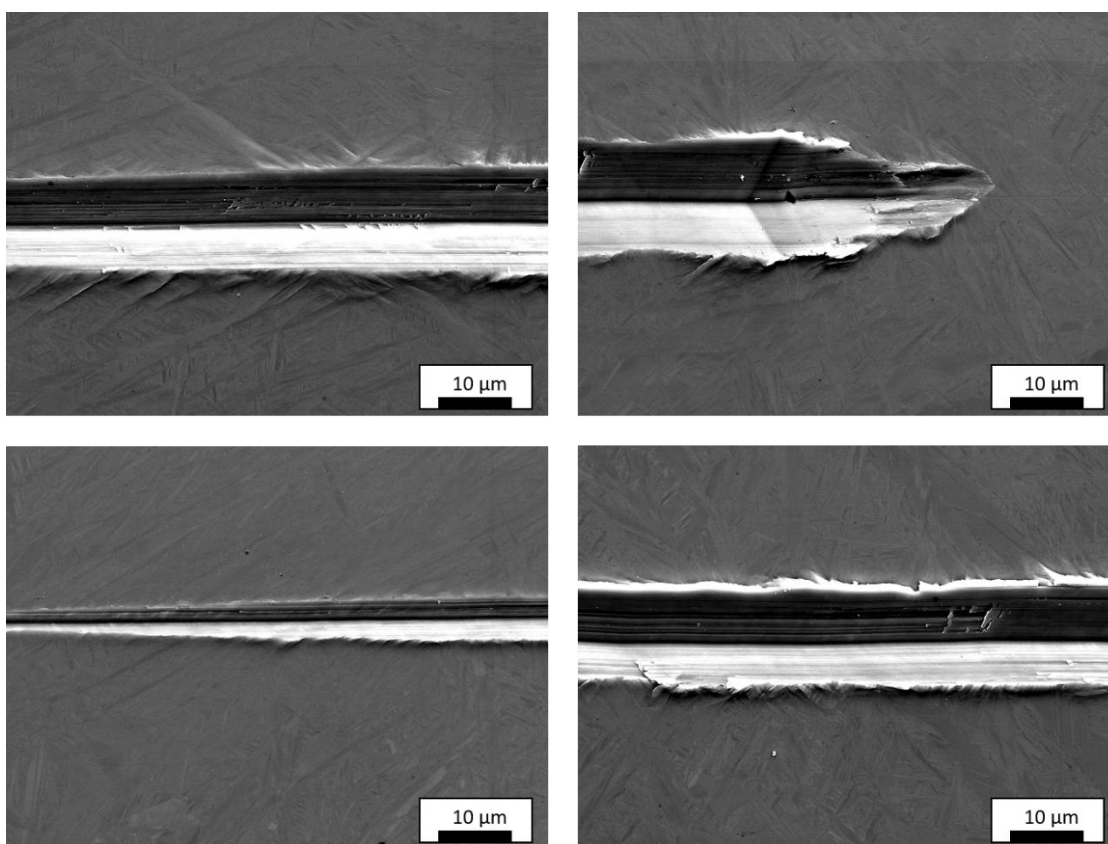


Ilustración 34: Diferentes vistas de algunas partes de las rayas

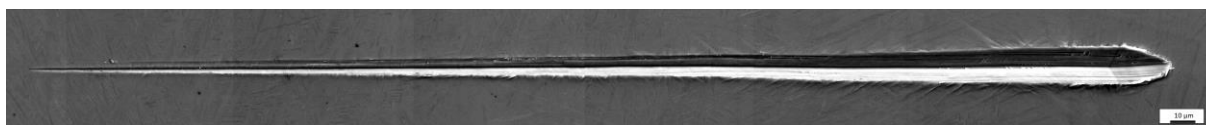
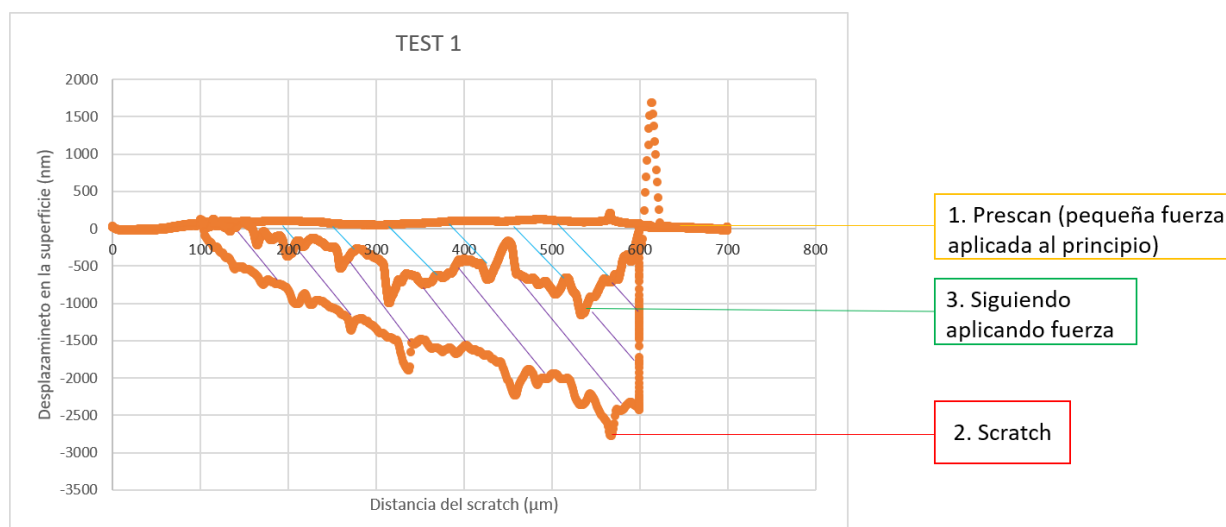


Ilustración 35: Vista global de una raya obtenida con nano-scratch (1500x)

En cuanto a los gráficos obtenidos, son más o menos parecidos, así que solo se estudiará uno en este informe, los demás se encontraran en los anexos. Se puede observar el resultado obtenido para una raya en la ilustración 36:



Deformación plástica



Recuperación elástica

Ilustración 36: Resultado de una prueba de nano-scratch en la muestra de Ti-6Al-4V

En el gráfico más arriba se puede encontrar tres curvas. La primera (cuadrado amarillo) representa la parte prescan del ensayo, es decir que se aplica una fuerza mínima para medir la superficie antes de empezar el ensayo sin dañar la muestra. La segunda curva (cuadrado rojo) corresponde a la acción de rayar la muestra, el scratch va hasta $600\ \mu\text{m}$, pero solo empieza a partir de $100\ \mu\text{m}$, por eso mide $500\ \mu\text{m}$. La última curva (cuadrado verde) corresponde a un escáner de la superficie dañada, siguiendo aplicando una pequeña fuerza en la muestra.

Lo interesante de juntar estas tres curvas es que permite ver la posible recuperación elástica de la muestra mientras el ensayo y además la deformación plástica resultante del mismo ensayo. Es gracias a la última etapa del proceso (la curva número 3) que se puede recuperar estas informaciones, porque se encuentra entre la primera etapa y la segunda del ensayo. Si la curva tres hubiera sido superpuesta con la curva del prescan, la recuperación elástica hubiera sido total. Al contrario, si la curva tres hubiera sido superpuesta con la curva representando el scratch, solo hubiera tenido deformación plástica sin recuperación elástica.

Lo que se ve claramente en este gráfico y que se confirma en los de las otras rayas es que la recuperación elástica es mucho más importante que la deformación plástica. Además, gracias a las imágenes de las rayas se nota que el mecanismo de deformación consiste en la aparición de bandas de deslizamiento además de un apilamiento a lo largo de las rayas. No se detecta ninguna transformación de fase u otro elemento durante la deformación de la muestra con el ensayo de nano-scratch. Esto, además de la imagen entera del ensayo de nano-scratch, demuestra que la muestra es homogénea porque en la imagen se ve que la raya es lineal y continua. Si el material no fuera homogéneo, la punta haciendo la raya saltaría por culpa de diferentes valores de dureza o módulo, por ejemplo.

4.3.3. Ensayos de desgaste (wear)

Con el mismo equipo usado para hacer los ensayos de nano-indentación y nano-scratch, otras pruebas, tres ensayos de desgaste, fueron hechas sobre la aleación de titanio. Este ensayo corresponde a un ensayo de desgaste por fatiga, donde las capas superficiales del material son sometidas a tensiones mecánicas repetidas donde pueden aparecer grietas.

Una prueba consistía en aplicar una fuerza de 20 mN durante el equivalente de 1 ciclo con una longitud de 100 μm a una velocidad de 10 $\mu\text{m/s}$. Las otras pruebas se hicieron durante 5 y 10 ciclos. En las ilustraciones siguientes se pueden ver, por un lado, algunas partes de los ensayos de desgaste en la ilustración 37, y en la ilustración 38, ensayos de desgaste enteros.

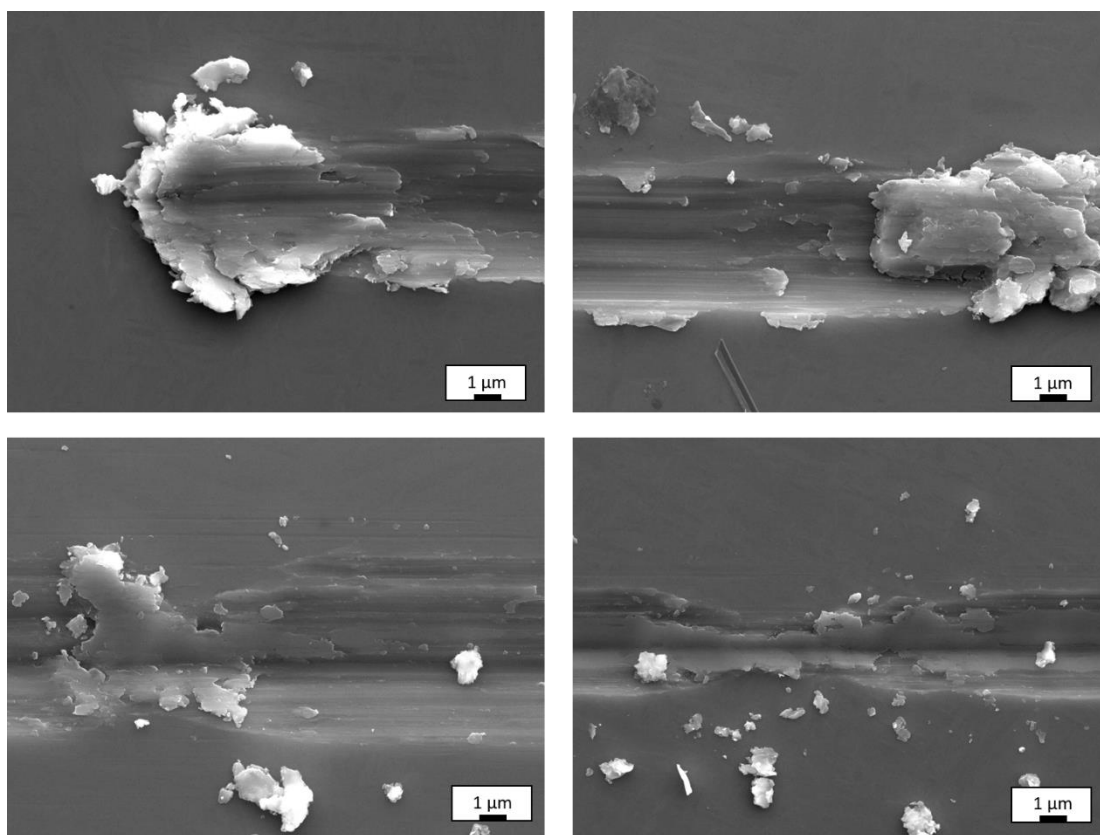


Ilustración 37: Diferentes vistas de algunas partes de las rayas debidas al desgaste

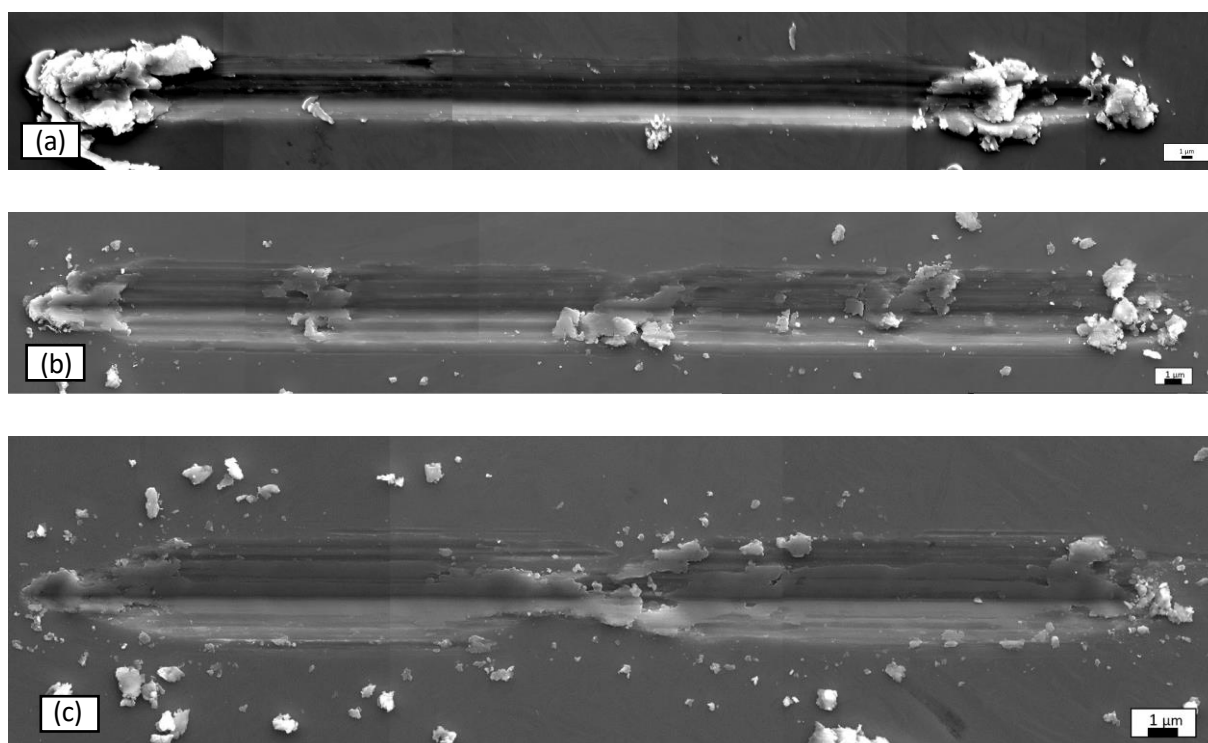


Ilustración 38: Vista global de rayas hechas gracias a una prueba de desgaste; (a) 1 ciclo; (b) 5 ciclos; (c) 10 ciclos (5000x)

Gracias a las imágenes, se nota que cuantos más ciclos se hacen sobre la muestra, más amplia será la sección de la raya hecha, por hacer idas y vueltas para realizar los ciclos. Además, se ve que el apilamiento aumenta con la anchura de la raya: para un ciclo, el apilamiento y desplazamiento de material se produce al final de la raya. Y cuanto más aumenta el número de ciclos, más el apilamiento será importante y se hará después de la raya y el desplazamiento de material se hará por azar y se encontrará en varias partes de la raya.

En efecto, cuando se miran los datos de Excel, la deformación por desgaste aumenta con los ciclos. Para 1 ciclo, la deformación máxima es de $51,1 \mu\text{m}^2$ según Excel; para 5 ciclos, es de $72,2 \mu\text{m}^2$ y para 10 ciclos, se queda casi igual con $71,2 \mu\text{m}^2$. El mismo fenómeno ocurre para la profundidad de desplazamiento: para 1 ciclo la profundidad alcanza como máximo 661 nm; para 5 ciclos, 736 nm y para 10 ciclos la punta puede penetrar hasta 845 nm de profundidad. Además, se ve muy bien en el ensayo de 10 ciclos, imagen (c), que la raya no es igual en toda su longitud. Esto se podría explicar por culpa del encuentro de un defecto, que podría ser una inclusión dentro de la aleación o también una interfase de la microestructura 'chessboard' que haga difícil el paso de la punta.

Igualmente que después de la prueba de nano-scratch, en la cual la fuerza aplicada es gradual, se ve que el mecanismo de deformación es lo mismo para este ensayo de desgaste por abrasión, donde la fuerza aplicada es constante. Es decir que se produce también un apilamiento del material, aunque no es del mismo rango, es mucho más importante para la prueba de desgaste, seguramente por las idas y vueltas hechas durante el ensayo. Además, por tener el mismo mecanismo de deformación que el del nano-

scratch, se podrán encontrar también bandas de deformación a lo largo de las rayas hechas en la prueba de desgaste, solo tendría que magnificar la imagen en este mismo lugar.

4.3.4. AFM

El objetivo de usar la AFM como ensayo era caracterizar las huellas residuales hechas en las pruebas anteriores de nano-indentación, para la matriz 5 x 5 y la matriz 12 x 12, para observarlas y determinar los mecanismos de deformación tras los ensayos de nano-dureza. Esto también se hubiera podido hacer con el MEB, pero el AFM es una técnica más precisa. Gracias a esta prueba se podrá ver si los mecanismos de deformaciones, ya que son idénticos para los ensayos de nano-scratch y desgaste, son los mismos cual sea el ensayo realizado sobre la muestra de Ti-6Al-4V.

En la ilustración 39, se ven las imágenes topográficas de una huella de cada matriz, de 25 x 25 μm con una resolución de 512 x 512 píxeles, antes de que sean analizadas con el software WSxM.

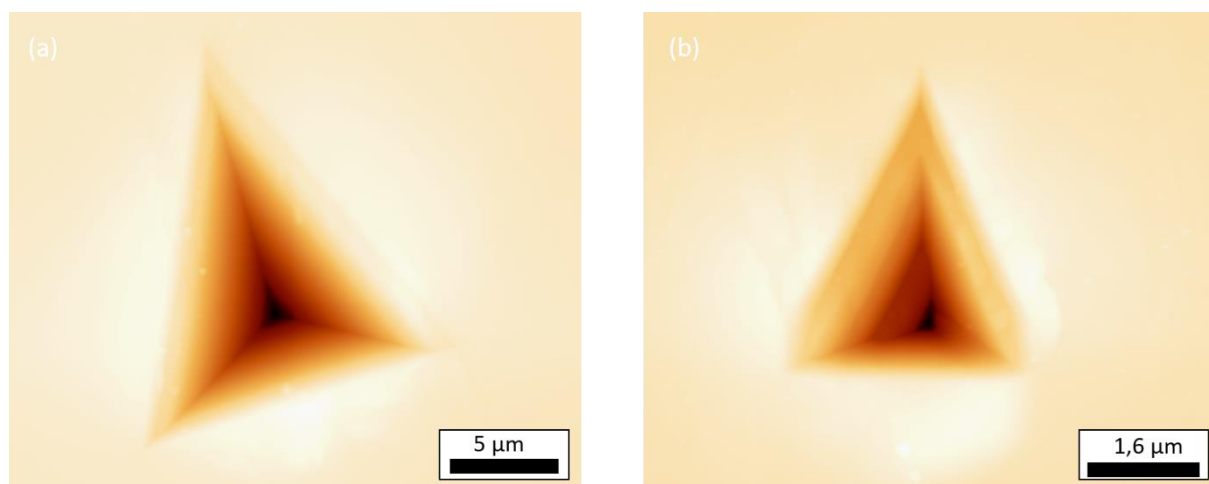


Ilustración 39 : Imágenes de la topografía de cada huella, (a) Huella de la matriz 5 x 5; (b) Huella de la matriz 12 x 12

A partir del software WSxM, se ha podido tratar las imágenes más arriba y obtener una imagen de fase que permite ver las deformaciones que han ocurrido en la muestra después del ensayo. Se obtuvo las imágenes siguientes (ilustración 40) después del tratamiento:

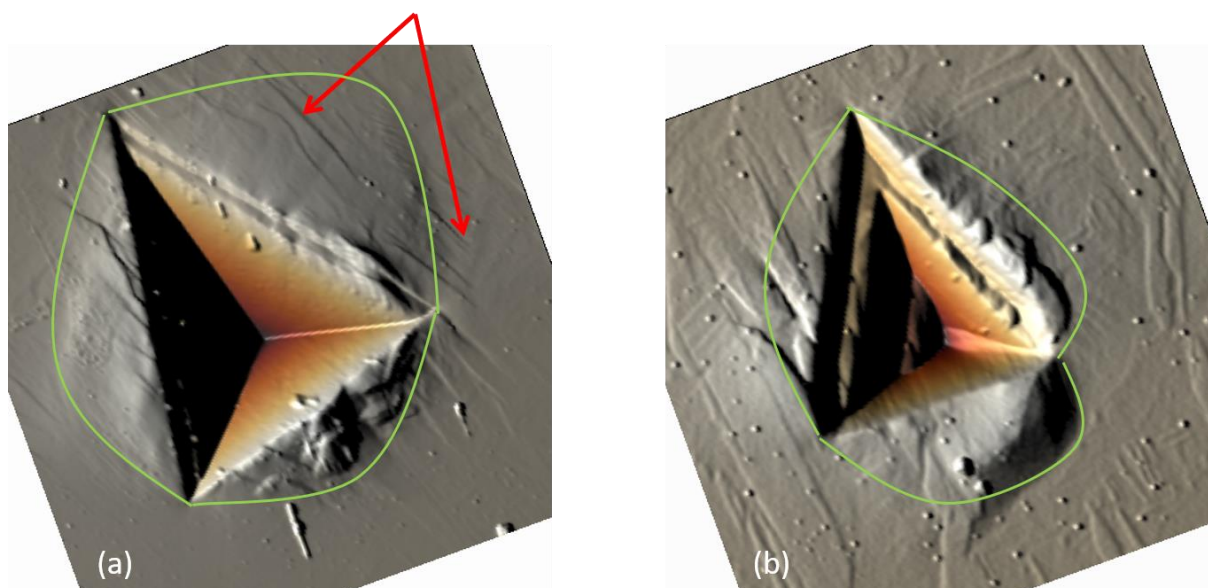


Ilustración 40 : Imágenes de fase después del tratamiento del software: (a) Huella de la matriz 5 x5; (b) Huella de la matriz 12 x 12

Gracias a la ilustración 40, se pueden observar los diferentes mecanismos de deformación que ocurrieron después de la aplicación de la carga para hacer la huella de nano-indentación. Las marcas señaladas por las líneas rojas de la imagen (a) corresponden a marcas de deformaciones, llamadas líneas de deslizamiento. Se encuentran muchas líneas así a lo largo de la indentación. Además, las zonas encerradas por las líneas verdes en cada imagen corresponden a zonas de apilamiento, especialmente en las dos imágenes bajo la indentación. Estas zonas hacen que la muestra ya no es completamente plana después de los ensayos de nano-dureza, es más alargada. Los puntos encontrados en la imagen (b) corresponden a residuos de las partículas de sílice usadas para la última etapa de pulido.

Así, este último ensayo para observar los mecanismos de deformación de la muestra permite decir que cual sea la prueba realizada en la superficie de la muestra, los mecanismos de deformación no se diferencian. Con esta información, se puede concluir que la microestructura 'chessboard', y la CMZ y FMZ, no va afectar en absoluto los mecanismos de deformación, probando que la muestra es homogénea.

5. Revisión presupuestaria

Haciendo un proyecto como este, es importante tener en cuenta todos los costes generados por el material requerido, que sea las máquinas usadas para la preparación de las muestras y también su caracterización, o el material necesitado. Dentro de la tabla 6 siguiente, se encuentran 3 partes: el coste debido a las máquinas, el coste de los productos utilizados y la asistencia del personal.

Hay que tener en cuenta en este presupuesto que faltan los costes debidos al equipo usado en Suiza en la tabla porque no hay datos en cuanto al número de horas utilizada y el coste por hora.

Tabla 6: Resumen de los costes relacionados con las máquinas, el material y el personal

FACTOR	CONCEPTO	COSTE UNITARIO	CANTIDAD	TOTAL
	Tronzadora	15€/h	20 min	5 €
	Lima	3€/h	10 min	0,50 €
	Embutidora	20€/h	30 min	10 €
	Pulidora manual	5€/h	20h	100 €
	Pulidora automática	20€/h	3h	60 €
	Pulidora automática con vibraciones	30€/h	6h	180 €
Máquinas	Nano-scratch y nano-durómetro	50€/h	24h	1 200 €
	MEB/SEM	30€/h	2h	60 €
	Microscopio óptico con focal	20€/h	3h	60 €
	EBS	42€/h	25h	1 050 €
	AFM	32€/h	2h	64 €
Subcoste total máquinas				2 790 €
	Baquelita conductora	90€/kg	0,06kg	5,40 €
	Papeles de desbaste	2€/u	6u	12 €
	Discos de pulido	20€/u	9u	180 €
Material	Lubricante	10€/L	0,3L	3 €
	Suspensiones de diamantes	100€/L	0,4L	40 €
	Suspensiones coloidal de alúmina	21€/L	0,02L	0,42 €
	Suspension coloidal de sílice	40€/L	0,4L	16 €
Subcoste total materiales				257 €
	Estudiante de fin de grado	10€/h	660h	6 600 €
Personal	Personal técnico	50€/h	5h	250 €
	Responsable del proyecto	60€/h	25h	1 200 €
Subcoste total personal				8 050 €
Coste total del proyecto				11 096 €

6. Análisis del impacto medioambiental

En todo tipo de proyecto de investigación se debe tener en cuenta el impacto medioambiental del trabajo efectuado, en cuanto a las emisiones y el consumo de productos, así como en todas las etapas del ciclo de vida de la muestra estudiada, de la extracción del material base, pasando por su fabricación, hasta su última fase de caracterización y su disposición. Cada etapa genera un consumo de recursos además de residuos.

La primera etapa, que consiste en extraer el titanio, es la más costosa y generalmente la que solicita más energía y que emite grandes cantidades de CO₂. Además, se debe preparar la aleación de Ti-6Al-4V, necesitando un horno potente, emitiendo mucha energía. Para terminar esta etapa, hay que tener en cuenta el transporte de la muestra, primero hasta el laboratorio que fabrica la aleación, segundo hasta el laboratorio de CIEFMA (Universitat Politècnica de Catalunya), porque durante ésta se emiten gases como dióxido de carbono.

En cuanto a la fabricación de las muestras a analizar, no se debe olvidar el consumo de energía, agua y también electricidad, cuyo impacto es notable. Cada máquina usada, ya sea la tronzadora, la embutidora o la pulidora necesitan electricidad. Además, el consumo de agua es relativamente importante en el caso de la tronzadora y de la pulidora, donde el agua se usa para o enfriar o lubricar la muestra. Al final de su uso, el agua puede ser contaminada por productos como lubricantes y pasta de diamante, pero también por pequeños trozos de metal o de baquelita desgastados. Por eso, es importante poder tratar estos desechos para que no contaminen el medioambiente. Hay que mantener el mismo razonamiento relativo a la etapa la caracterización de la muestra.

Para terminar, en cuanto a la técnica usada para obtener la muestra, es decir SLM, se puede notar que su impacto ambiental es menos importante que el de las técnicas convencionales para fabricar piezas de metal. En efecto, con el uso de un láser se limita la necesidad de energía y menos residuos son emitidos, haciendo que el láser sea una solución para poder mejorar la sostenibilidad de procesos convencionales. Además, en procesos industriales convencionales se usan productos tales como ácidos u otros productos químicos que deben ser tratados, que no tienen que ser utilizados con la fabricación con láser, otra ventaja del proceso [34].

7. Conclusiones

Las diferentes muestras de la aleación de titanio Ti-6Al-4V realizadas por SLM por Falcon Tech Co. con un equipo Concept Laser X-Line 1000 fueron caracterizadas para determinar sus propiedades mecánicas. Fueron preparadas intentando seguir un protocolo similar realizado en estudios anteriores [15] pero se produjeron algunos problemas. Al final se consiguió obtener resultados excelentes para poder seguir analizando las muestras. Después de haber sido preparadas para los diversos ensayos, las muestras han podido ser caracterizadas con varias técnicas tales como el MEB, el EBSD, los ensayos de nano-indentación y nano-scratch...

Gracias a todos los ensayos hechos sobre la muestra, se ha podido obtener dos resultados principales. Los ensayos de nano-scratch, desgaste y nano-indentación, estos últimos analizados con AFM, permitieron determinar los mecanismos de deformación. Se notó que estos mecanismos son los mismos cual sea la prueba realizada: es decir que hay una aparición de bandas de deslizamiento además de un apilamiento a lo largo de la zona 'dañada'. Esta información demuestra que la muestra estudiada es homogénea, aunque se encuentren algunos defectos, como poros o inclusiones, debidos a la impresión de la aleación.

En cuanto al análisis de las propiedades mecánicas, múltiples ensayos de nano-indentación se realizaron: uno de una matriz de 5 x 5, otro de 12 x 12 y el último hecho en Suiza de 1 millón indentaciones, con objetivo de saber si la muestra era isotrópica o no. Se hizo un análisis en una pequeña parte de la muestra con un mapping de la matriz 12 x 12 gracias al EBSD, demostrando que los valores de dureza, pero sobre todo de módulo fueron isotrópicos. Para confirmar esta hipótesis se hizo masiva indentación (1 millón) en un laboratorio de Suiza que permitió ver que la muestra era realmente isotrópica (en cuanto a su dureza y su módulo elástico). Aunque el ensayo no se hizo en toda la muestra, este resultado se puede generalizar a toda la muestra, según todos los ensayos que se hicieron relativamente en lugares diferentes o también en muestras diferentes.

Para concluir, todas estas pruebas permitieron afirmar que la microestructura 'chessboard' con presencia de fases CMZ y FMZ, no afecta en absoluto las propiedades mecánicas de la aleación además de los mecanismos de deformación a lo largo de la muestra.

Una de las vías posible a estudiar en un próximo proyecto siguiendo este podría ser la caracterización de muestras de Ti-6Al-4V, siempre hechas por SLM, pero más grandes, con fin de poder comparar las propiedades obtenidas con esta técnica de fabricación y las obtenidas con muestras hechas por deposición directa de energía (DED) como en el proyecto anterior [15].

Bibliografía

- [1] “Titanio, usos y propiedades.” [Online]. Available: <http://outletminero.org/titanio/>. [Accessed: 14-Oct-2019].
- [2] Xunta de Galicia, “Oportunidades Industria 4.0 en Galicia,” pp. 1–101, 2017.
- [3] M. Neikter, A. Huang, and X. Wu, “Microstructural characterization of binary microstructure pattern in selective laser-melted Ti-6Al-4V,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, pp. 1381–1391, 2019.
- [4] L. Wagner and M. Wollmann, *Titanium and Titanium Alloys*. 2013, Weinheim : Wiley VCH.
- [5] “Total Materia - Propiedades del Titanio.” [Online]. Available: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=PropiedadesdelTitanio&LN=ES>. [Accessed: 01-Oct-2019].
- [6] “Comportamiento microestructural de una aleación Ti-6 Al-4V empleada en pulpa lixiviada.” [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1815-59442014000100003. [Accessed: 01-Oct-2019].
- [7] V. Amigo, “Módulo 5 Biometales Titanio,” 2017, PowerPoint, Universitat Politècnica de Valencia, ETSII.
- [8] “Fabrication additive en Titane Ti6Al4V: Quels avantages pour le secteur aéronautique et spatial? | Farinia Group.” [Online]. Available: <https://www.farinia.com/fr/fabrication-additive/materiaux-fabrication-additive/fabrication-additive-titane-ti6al4v-avantages-secteur-aeronautique-et-spatial>. [Accessed: 02-Oct-2019].
- [9] “Tecnologías de fabricación aditiva 2019 - 3Dnatives.” [Online]. Available: <https://www.3dnatives.com/es/tecnologias-3d/>. [Accessed: 02-Oct-2019].
- [10] “Fabricación aditiva: ¿Qué es y cuáles son sus principales ventajas?” [Online]. Available: <https://blog.ikor.es/fabricacion-aditiva-que-es-y-cuales-son-sus-principales-ventajas/>. [Accessed: 02-Oct-2019].
- [11] “Introduction to metal Additive Manufacturing and 3D Printing.” [Online]. Available: <https://www.metal-am.com/introduction-to-metal-additive-manufacturing-and-3d-printing/>. [Accessed: 25-Sep-2019].
- [12] J. J. Lewandowski and M. Seifi, “Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 151–186, 2016.
- [13] “How Strong Are 3D-Printed Metal Parts? Metallurgical Integrity in Metal Additive Manufacturing | Engineering360.” [Online]. Available: <https://insights.globalspec.com/article/7458/how-strong-are-3d-printed-metal-parts-metallurgical-integrity-in-metal-additive-manufacturing>. [Accessed: 30-Sep-2019].
- [14] “Tecnología SLM Metal para impresión 3D - Sculpteo.” [Online]. Available: <https://www.sculpteo.com/es/materiales/slm-materiales/>. [Accessed: 08-Jan-2020].

- [15] L. Thomas, "Caracterización de Ti-6Al-4V producido por fabricación aditiva mediante deposición directa," 2019, Trabajo de fin de máster, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [16] C. Chebbah, "Influencia de los parámetros de elaboración por fabricación aditiva sobre la microestructura del Ti-6Al-4V," 2018, Trabajo de fin de máster, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [17] "Microscope optique — Wikipédia." [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_optique#Microscopie_en_lumière_polarisée. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [18] V. Piroli, C. Renault, and S. Steinlin, "Rapport de projet matériaux métalliques," 2018, Université de Lorraine, EEIGM, pg 10-12.
- [19] "Définition | Microscope confocal - Microscope confocal à balayage laser | Futura Santé." [Online]. Available: <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-microscope-confocal-7777/>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [20] "Microscopio de Fuerza Atómica (ATM)." [Online]. Available: http://www.linan-ipyct.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atómica.html. [Accessed: 08-Oct-2019].
- [21] "Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) | Universidad de Burgos." [Online]. Available: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-de-fuerza-atmica-afm>. [Accessed: 17-Sep-2019].
- [22] "Microscopía de Barrido de Electrones (MEB) – Vicerrectoría de Investigaciones." [Online]. Available: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [23] "La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos." [Online]. Available: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [24] D. H. Mesa Grajales, "Principios y aplicaciones de la técnica de Difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction)," *Inf. Técnico*, vol. 74, 2010.
- [25] "Electron backscatter diffraction (EBSD) – Semiconductor Spectroscopy and Devices." [Online]. Available: <http://ssd.phys.strath.ac.uk/techniques/scanning-electron-microscopy/electron-backscatter-diffraction-ebsd/>. [Accessed: 13-Nov-2019].
- [26] J. M. Meza, "Técnicas de indentación aplicadas al estudio de propiedades mecánicas de recubrimientos cerámicos de nitruro de titanio," p. 135, 2004, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas.
- [27] M. Mata, "Metales Mediante Indentación Puntiguda," pp. 513–522, 2002.
- [28] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," 1992, *Journal of Materials Research*, 7(06), 1564–1583. "doi:10.1557/jmr.1992.1564.
- [29] D. E. Packham, "Scratch test," *Handb. Adhes. Second Ed.*, p. 444, 2005.

- [30] “Nano Scratch Tester: NST3.” [Online]. Available: <https://www.assinfilt.com.ec/anton-parambh/scratch-testing/nano-scratch-tester-nst3.html>. [Accessed: 17-Sep-2019].
- [31] “Nanoscratch Testing - Technology for Surface Analysis & Surface Measurement | Bruker.” [Online]. Available: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/nanomechanical-test-instruments/landing-pages/nanoscratch-testing.html>. [Accessed: 17-Sep-2019].
- [32] “Microsecciones con haz de iones focalizados (FIB) | Componentes Electrónicos.” [Online]. Available: <https://wpo-altertechnology.com/es/microsecciones-con-haz-de-iones-focalizados/>. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [33] “Principle of Focused Ion Beam - Electron Imaging and Holography Facility - Simon Fraser University.” [Online]. Available: <http://www.sfu.ca/eihf/equipment/sem-general/fib-general.html>. [Accessed: 19-Sep-2019].
- [34] “La tecnología láser contribuye al cuidado del medio ambiente.” [Online]. Available: <http://www.rofin.es/es/la-tecnologia-laser-contribuye-al-cuidado-del-medio-ambiente/>. [Accessed: 13-Nov-2019].

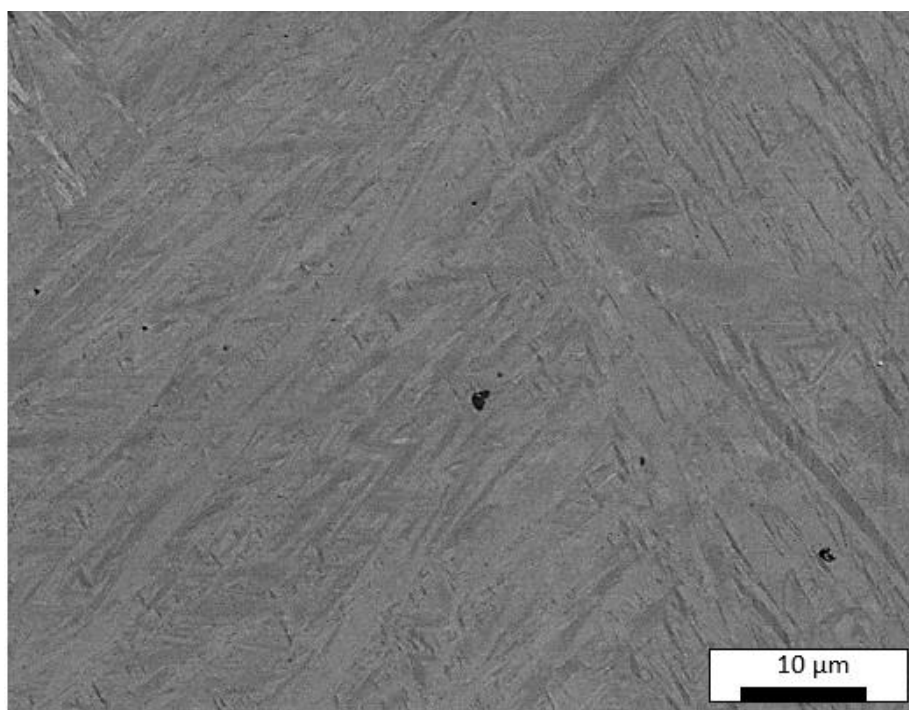
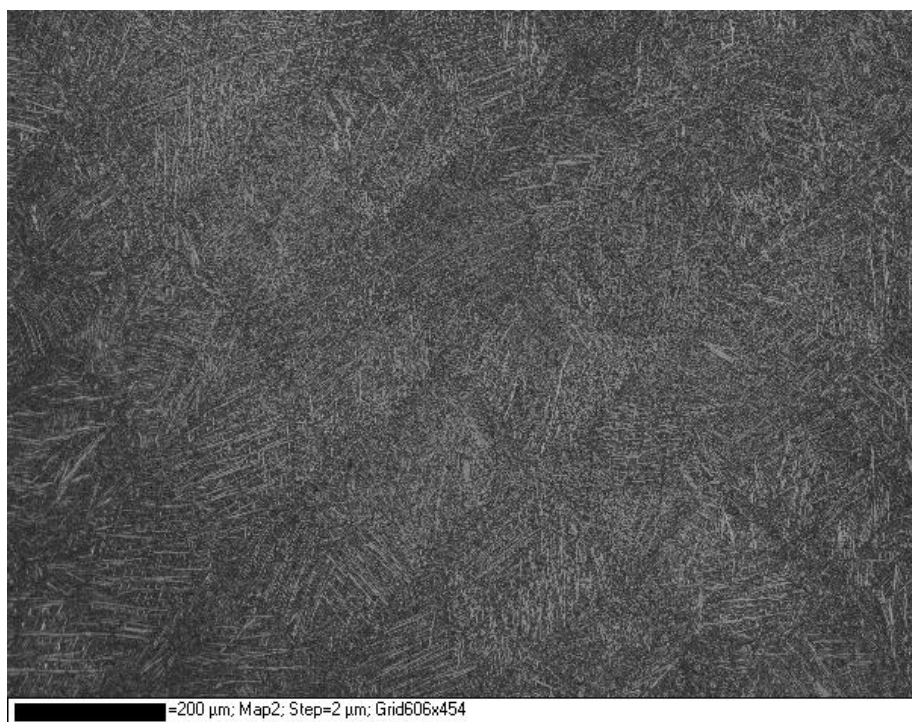
Anexos

A1. Representación global de los ensayos de nano-indentación, nano-scratch y desgaste (en este orden)

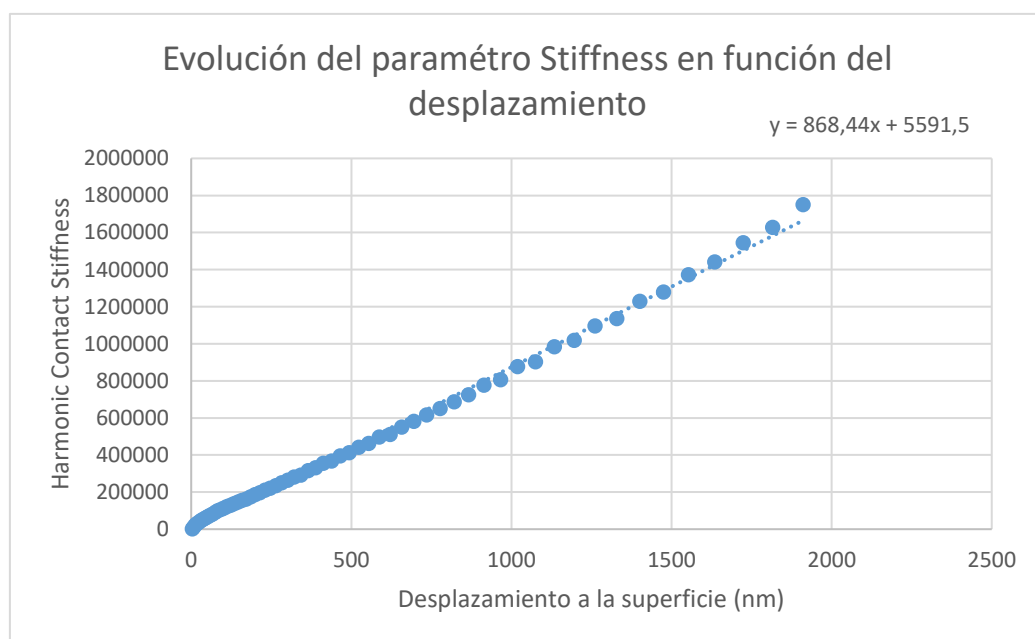
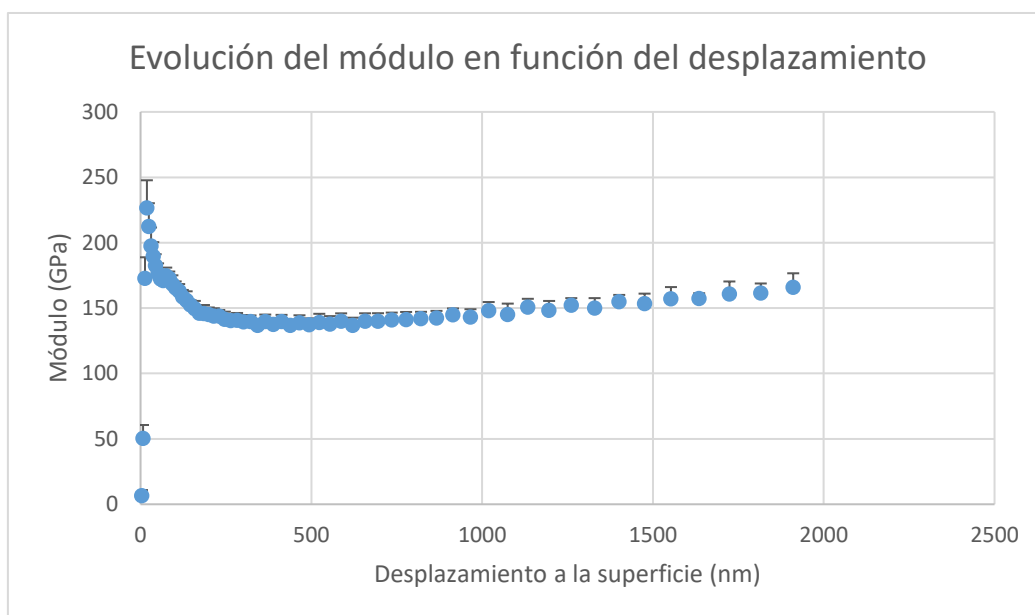


X 30 20.0kV SEI SEM 100µm WD 14.9mm

A2. Foto de un mapping de la muestra y de la microestructura de la muestra con EBSD



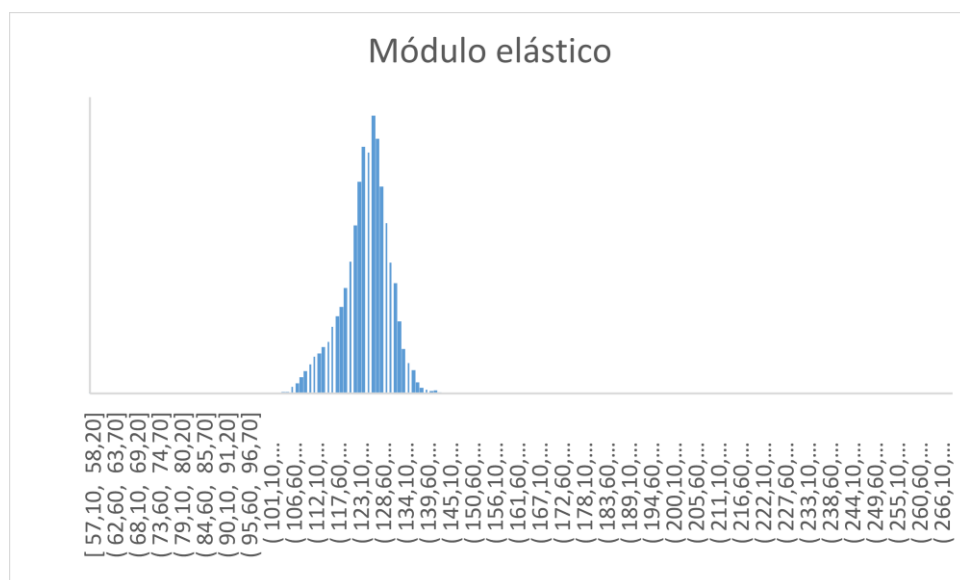
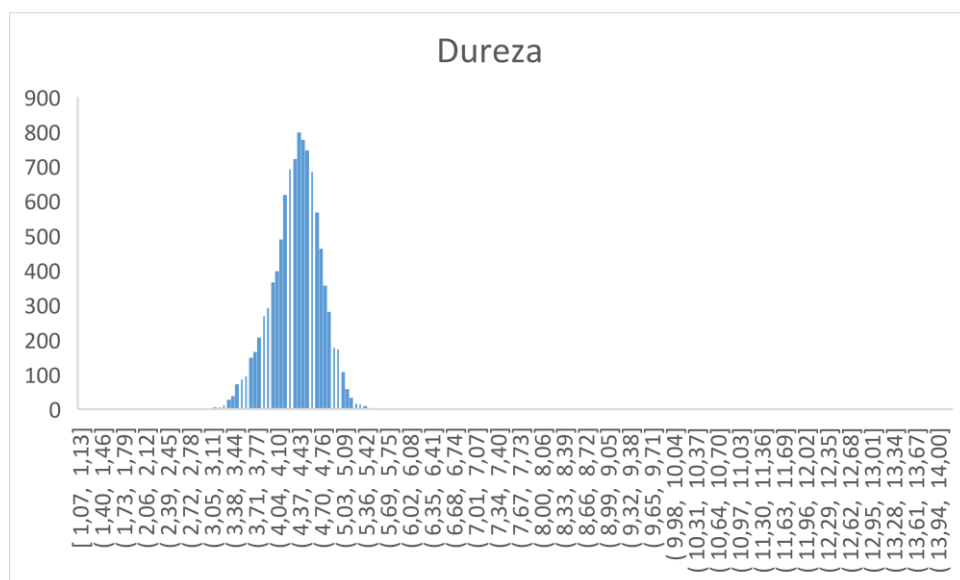
A3. Representaciones gráficas en cuanto al módulo elástico y de la stiffness durante un ensayo de nano-dureza (matriz 5 x 5)



A4. Representaciones gráficas de los ensayos de nano-indentación masiva (100 x 100, 2 μm)

Promedio dureza: $4,37 \pm 0$ GPa

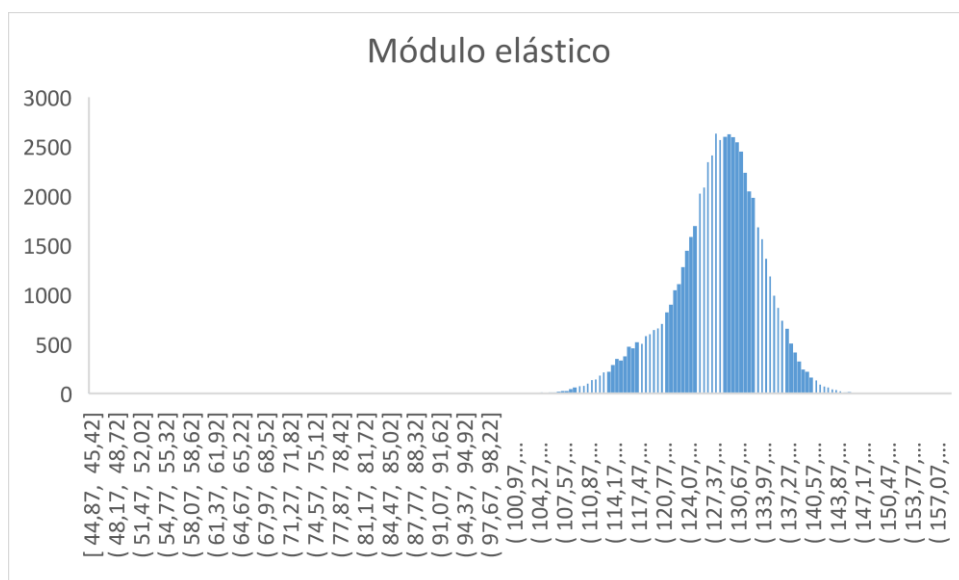
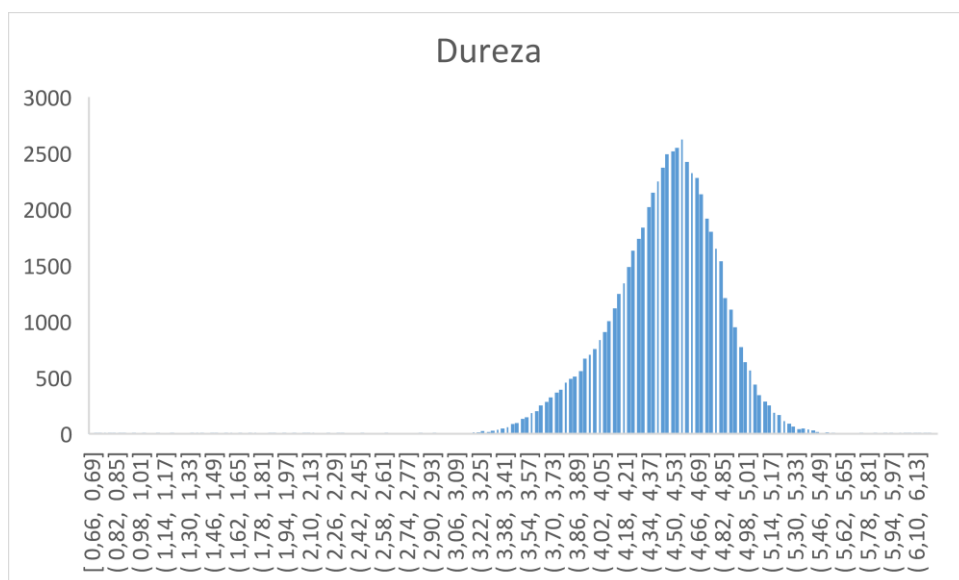
Promedio módulo elástico: 125 ± 0 GPa



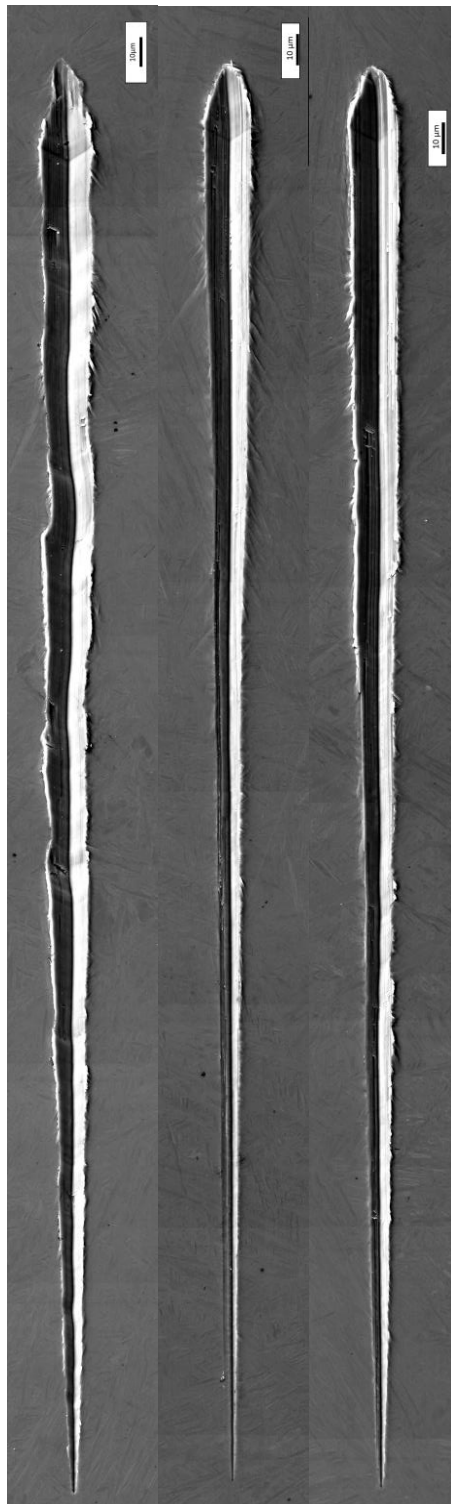
A5. Representaciones gráficas de los ensayos de nano-indentación masiva (250 x 250, 2 μm)

Promedio dureza: $4,46 \pm 0$ GPa

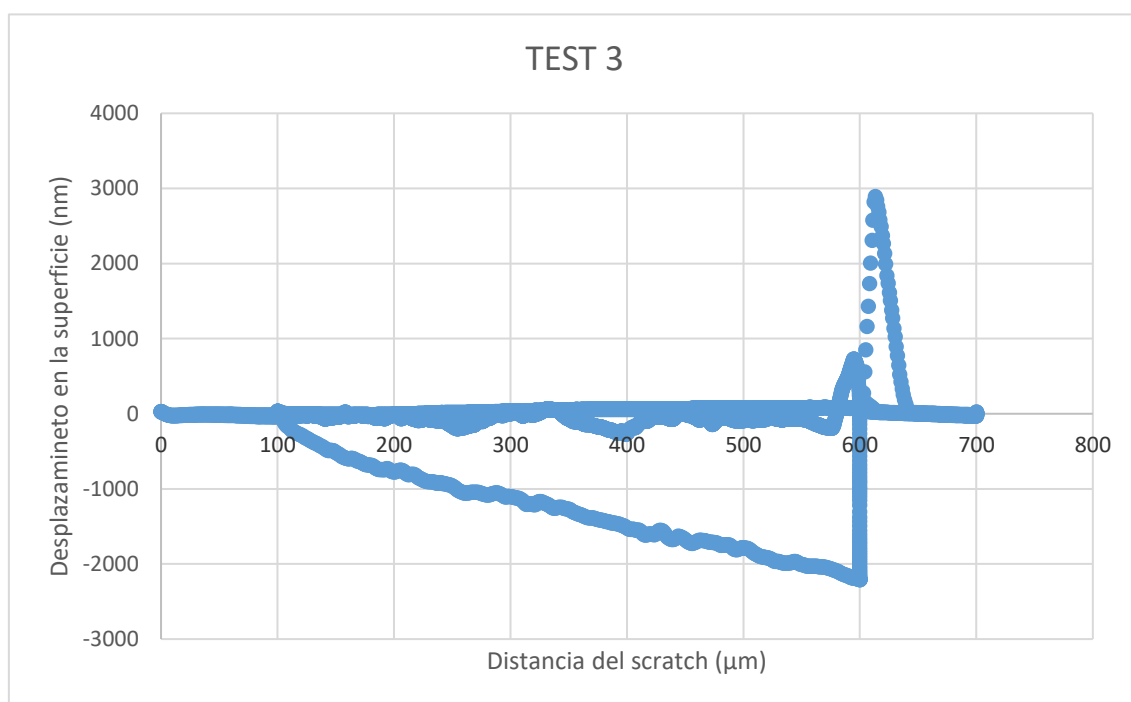
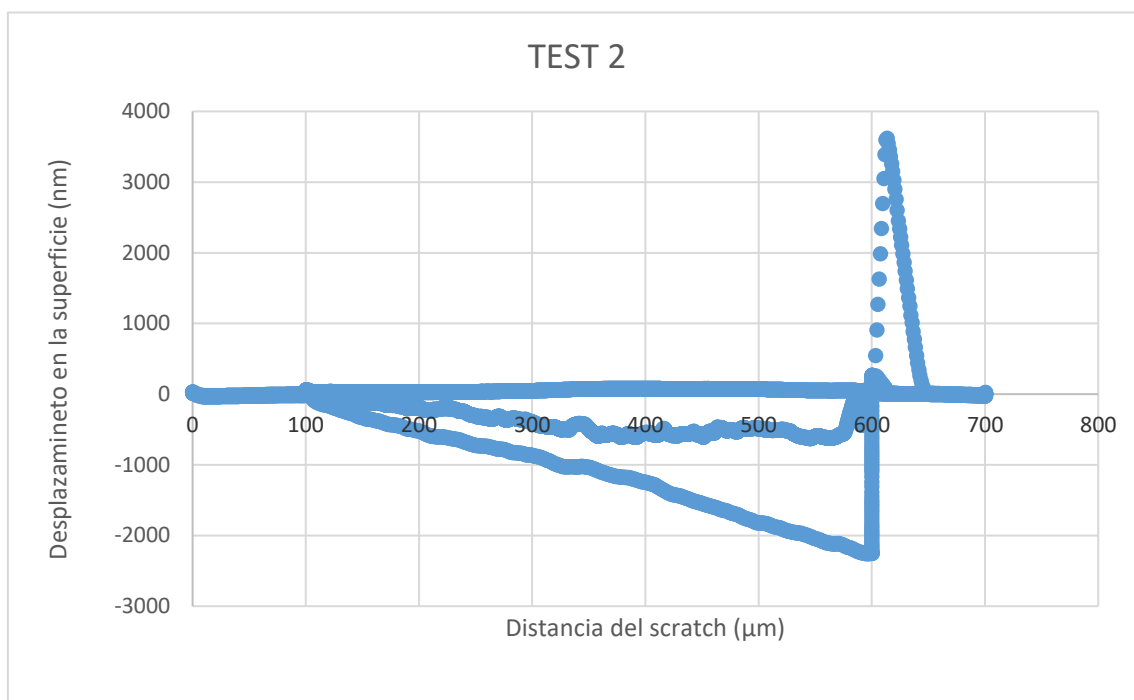
Promedio módulo elástico: 128 ± 0 GPa



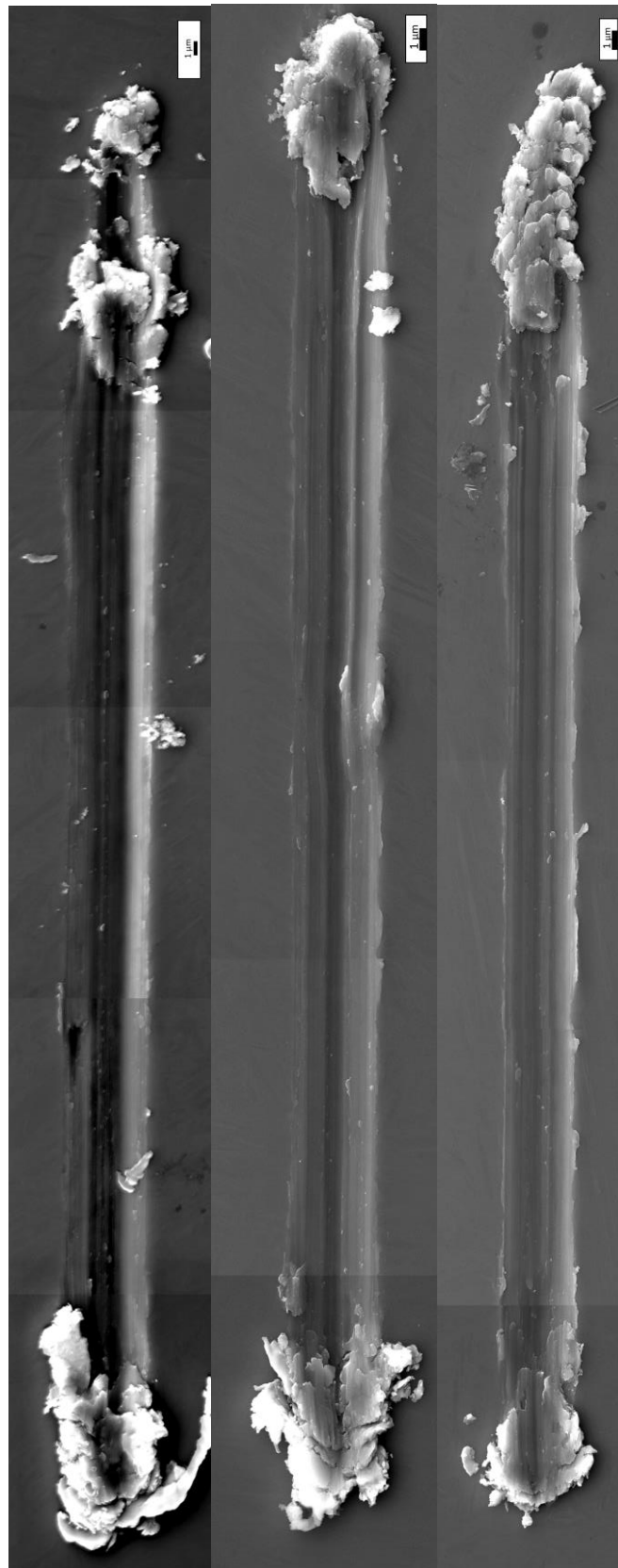
A6. Fotos ampliadas de las tres rayas hechas en la muestra



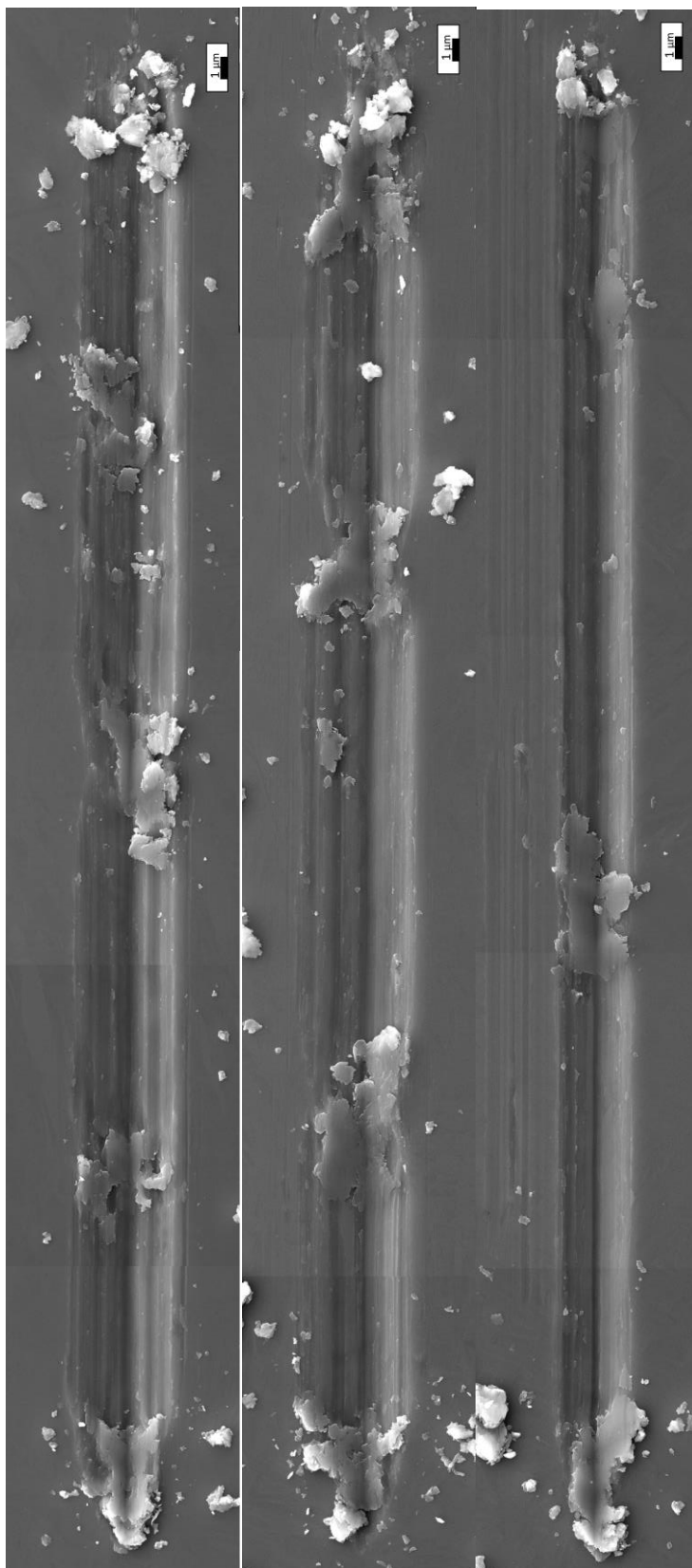
A7. Representaciones gráficas de los otros ensayos de nano-scratch



A8. Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (1 ciclo)



A9. Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (5 ciclos)



A10. Fotos ampliadas de ensayos de desgaste (10 ciclos)

